

ISSN 2308-1120

Том 65, Номер 3

Май - Июнь 2023



Высокомолекулярные СОЕДИНЕНИЯ

Серия А

Физика полимеров

www.sciencejournals.ru

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 3, серия А, 2023

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Термо- и рН-чувствительное поведение сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола

*О. В. Вышиванная, Е. Р. Пархоменко, А. И. Барабанова, А. В. Ворожейкина,
Н. В. Гринберг, Т. В. Бурова, В. Я. Гринберг, И. В. Благодатских*

163

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Получение нетканых углеродных материалов из полотен на основе льняной целлюлозы и вискозных волокон

*И. С. Макаров, А. Г. Смыслов, Д. Н. Черненко, М. И. Виноградов,
С. А. Легков, И. С. Левин, Н. А. Архарова, В. Г. Куличихин*

175

МЕДИЦИНСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Физико-химические, сорбционные и морфологические характеристики фиброина коконов шелкопряда *Bombyx mori* и полифункциональный гемосорбент на его основе

А. А. Сарымсаков, С. С. Ярматов, Х. Э. Юнусов

186

Электропроводящие материалы на основе полилактида и полипиррола для биомедицинских применений

*Н. А. Завражных, И. Ю. Сапурина, М. А. Шишов, Е. М. Иванькова,
В. П. Орлов, В. Е. Юдин*

194

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Структура и свойства нанокомпозитов полипропилена с поливиниловым спиртом, полученных методом крейзинга

*А. Ю. Ярышева, А. А. Звонова, П. М. Тюбаева, Д. В. Багров, Л. М. Ярышева,
О. В. Аржакова*

205

Структурно-морфологические и реологические особенности совместных растворов целлюлозы и сополимера ПАН в N-метилморфолин-N-оксиде

М. И. Виноградов, И. С. Макаров, Л. К. Голова, Г. Н. Бондаренко, В. Г. Куличихин

212

Композиционные пленки на основе смесей метилцеллюлозы с полиуретанимидом, полученные из их растворов в диметилацетамиде

*Д. Л. Буслаев, А. Л. Диденко, А. М. Бочек, В. В. Кудрявцев, В. Е. Смирнова,
И. В. Гофман, И. В. Абалов, В. Е. Юдин, В. К. Лаврентьев*

225

КОМПОЗИТЫ

Влияние сверхнизкого содержания графена на износостойкие свойства композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

А. С. Заболотнов, С. С. Гостев, М. В. Гудков, Л. А. Новокишнова, Р. И. Челмодеев

230

УДК 541.64:536.4

ТЕРМО- И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА

© 2023 г. О. В. Вышиванная^{а,*}, Е. Р. Пархоменко^б, А. И. Барабанова^а, А. В. Ворожейкина^а, Н. В. Гринберг^а, Т. В. Бурова^а, В. Я. Гринберг^а, И. В. Благодатских^а

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, Вавилова 28, стр. 1, Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы 1, стр. 2, Россия

*e-mail: vyshivannaya@poly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 11.12.2022 г.

Принята к публикации 21.12.2022 г.

Свободнорадикальной сополимеризацией в массе синтезированы сополимеры N-винилкапролактама и N-винилимидазола (40–60 мол. %). Методами динамического и статического рассеяния света и высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано термочувствительное поведение водных растворов сополимеров в широкой области pH. При изменении pH среды от щелочного до кислого обнаружены три области термоиндуцированного конформационного поведения: I – область фазового расслоения, II – область конформационного перехода в состояние мезоглобул, III – область стабильного молекулярного раствора полиэлектролита. Для растворов сополимеров в отсутствие добавленной соли выявлены значительные полиэлектролитные эффекты, проявляющиеся в наличии быстрой и медленной диффузионных мод на распределениях по временам релаксации. Умеренное повышение ионной силы при добавлении низкомолекулярной соли приводит к экранированию полиэлектролитных эффектов, но не меняет принципиально набор областей конформационного поведения при разных pH. Существование различных типов термоиндуцированного конформационного поведения в разных областях pH объясняется изменением баланса между гидрофобными взаимодействиями звеньев N-винилкапролактама и электростатическими взаимодействиями слабоосновных звеньев N-винилимидазола.

DOI: 10.31857/S2308112023700505, EDN: MJWZBP

ВВЕДЕНИЕ

Восприимчивые или “умные” полимеры, способные менять свою морфологию в ответ на различные внешние воздействия, такие как температура, pH среды, состав растворителя и другие, уже давно привлекают внимание ученых [1–3]. Среди них термочувствительные полимеры занимают особое место в связи с потенциальным практическим применением в качестве систем контролируемой доставки лекарственных препаратов или наноконтейнеров для химических или биохимических реакций [1–4]. Наиболее известными термочувствительными полимерами, обладающими нижней критической температурой растворения (НКТР), являются поли-N-изопропилакриламид (ПНИПА) и поли-N-винилкапролактан (ПВКЛ) [5–9]. Данные полимеры привлекательны тем, что их НКТР лежит в области физиологических температур. Преимуществом ПВКЛ по сравнению с ПНИПА является его низкая токсичность, что делает данный полимер биосовместимым

[10]. Введение ионизируемых звеньев в термочувствительный полимер позволяет придать получаемому сополимеру также pH-чувствительность, что может увеличивать спектр возможных практических применений [11, 12].

Термочувствительные сополимеры, содержащие звенья N-винилимидазола (ВИ), демонстрируют каталитическую активность в различных реакциях [13–19], что делает их весьма привлекательными объектами для исследования. В работах [13–15] показано, что при температурах выше НКТР термочувствительного компонента такие сополимеры могут либо подвергаться фазовому расслоению, либо образовывать глобулярные агрегаты. В последнем случае они проявляют повышенную каталитическую активность в эстеролизе амфифильного субстрата.

Существует немало публикаций, посвященных исследованию сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола (П(ВКЛ-co-ВИ)) [11–14, 16–22]. Среди них следует отметить рабо-

ты В.И. Лозинского и его коллег [19–22], в которых из сополимеров П(ВКЛ–*co*–ВИ), полученных радикальной полимеризацией в водных системах выше температур фазового перехода, были выделены “белковоподобные” фракции. Эти фракции не выпадали в осадок из водных растворов при нагревании, но претерпевали кооперативный переход клубок–глобула с образованием глобулярных агрегатов. Растворимая фракция П(ВКЛ–*co*–ВИ) в белковоподобной конформации показала повышенную каталитическую активность в эстеролизе *n*-нитрофенил пропионата [19]. Ранее нами двустадийной RAFT/MADIX-полимеризацией были синтезированы диблок-сополимеры (N-винилкапролактама) ВКЛ и ВИ и исследованы их термочувствительные и каталитические свойства [16, 17]. Было показано, что данные диблок-сополимеры образуют мицеллоподобные мезоглобулы в температурном интервале, предшествующем температуре фазового разделения. Кроме того, в указанном температурном диапазоне наблюдается существенное увеличение каталитической активности сополимеров в отношении гидролиза *n*-нитрофенил пропионата, обусловленное образованием высокоразвитых гидрофильно-гидрофобных границ раздела внутри мезоглобул.

ВИ является слабым основанием, поэтому конформации макромолекул его сополимеров могут изменяться под влиянием pH среды. Однако исследование двойной чувствительности (термо- и pH-) сополимеров ВИ мало описано до настоящего времени. В работе [11] показано влияние pH среды на температуры помутнения синтезированных радикальной сополимеризацией в метаноле статистических сополимеров ВИ (5–10 мол. %) с термочувствительным сомономером (НИПА, ВКЛ и N,N-диэтилакриламид). В. Wang и соавторы [12] синтезировали радикальной полимеризацией сополимеры ВИ и 2-(изобутирамид)-3-метилбутил метакрилата (<4 мол. %), исследовали зависимость температуры фазового разделения от pH и содержания звеньев 2-(изобутирамид)-3-метилбутил метакрилата, а также каталитическую активность сополимеров. Как видно, отмеченные работы посвящены сополимерам с низким содержанием либо термочувствительного компонента, либо звеньев ВИ.

Отметим, что исследования сополимеров ВКЛ и ВИ, синтезированных радикальной сополимеризацией в массе, до настоящего времени в литературе не описаны. Синтез в массе без применения растворителя активно используется в промышленности, поскольку не требует времени для удаления непрореагировавших мономеров. Кроме того, он относится к “зеленой” химии, так как не требует удаления и регенерации растворителя. Известно, что среда синтеза влияет на свойства полимеров [23], поэтому можно ожидать, что

синтез сополимеров П(ВКЛ–*co*–ВИ) в массе приведет к появлению особенностей как в молекулярной структуре, так и в стимулочувствительном поведении.

Таким образом, цель настоящей работы состояла в исследовании термо- и pH-индуцированного структурообразования сополимеров ВКЛ и ВИ, синтезированных радикальной сополимеризацией в массе, а также в изучении влияния молекулярных характеристик (состава, длины цепи) сополимеров и ионной силы раствора на их термо- и pH-чувствительное поведение. Содержание ВИ в составе сополимера изменяли от 40 до 60 мол. %, т.е. количество термо- и pH-чувствительных звеньев было приблизительно равным. Насколько нам известно, исследования двойной чувствительности сополимеров П(ВКЛ–*co*–ВИ), синтезированных радикальной полимеризацией и содержащих примерно равное количество термочувствительных звеньев и звеньев ВИ, ранее не проводились. Такие исследования представляют интерес с точки зрения биомедицинских приложений, например создание наноконтейнеров для доставки лекарств или наноконтейнеров для химических или биохимических реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

ВКЛ (98%) фирмы “Sigma-Aldrich” предварительно дважды очищали возгонкой при пониженном давлении. ВИ (≥99%) той же фирмы дважды перегоняли в вакууме. ДАК, любезно предоставленный химическим заводом акриловых полимеров “АКРИПОЛ” (Саратов, Россия), дважды перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянного веса.

*Синтез сополимеров П(ВКЛ–*co*–ВИ) и их характеристика*

Сополимеры ВКЛ и ВИ разного состава синтезировали свободнорадикальной сополимеризацией в массе. Реакцию проводили при 60°C в токе аргона при общей концентрации сомономеров [ВКЛ + ВИ] = 7.4 моль/л, в присутствии инициатора ДАК при [ДАК] = 1.1×10^{-2} моль/л. Полученные сополимеры очищали от непрореагировавших ВКЛ и ВИ диализом против воды в диализных мешках Spectra/Por®1 с пределом проницаемости по молекулярной массе $(6-8) \times 10^3$ не менее 7 суток, а затем сушили лиофильно. Конверсию определяли гравиметрически.

Состав сополимера оценивали при помощи спектроскопии ЯМР ^1H . Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре “Bruker Avance 600”, работающем на частоте 600.22 МГц (^1H). В качестве растворителя использовали D_2O . Точность опре-

Таблица 1. Состав и молекулярно-массовые характеристики сополимеров

Образец*	Состав исходной смеси		Выход, %	Состав сополимера		$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	$\bar{D}$
	[ВКЛ], мол. %	[ВИ], мол. %		[ВКЛ], мол. %	[ВИ], мол. %			
П(ВКЛ–co–ВИ) 55/45	85	15	7	55	45	1.6	4.51	2.81
П(ВКЛ–co–ВИ) 48/52	85	15	4	48	52	1.23	3.17	2.57
П(ВКЛ–co–ВИ) 41/59	70	30	43	41	59	1.8	7.69	4.28
П(ВКЛ–co–ВИ) 40/60	70	30	17	40	60	2.14	5.03	2.35

*Здесь и далее числа в названии образца отражают мольные доли звеньев ВКЛ и ВИ в сополимере (первое и второе число соответственно).

деления химических сдвигов не хуже 0.001 м.д. Состав сополимеров (мол. %) оценивали по интегральным интенсивностям трех протонов имидазольного цикла звеньев ВИ и одного протона группы –СН звеньев ВКЛ:

$$[\text{ВИ}] = \frac{H_{\text{ВИ}}}{3H_{\text{ВКЛ}} + H_{\text{ВИ}}} \times 100$$

$$[\text{ВКЛ}] = \frac{H_{\text{ВКЛ}}}{\frac{H_{\text{ВИ}}}{3} + H_{\text{ВКЛ}}} \times 100,$$

где $H_{\text{ВИ}}$ и $H_{\text{ВКЛ}}$ – интегральные интенсивности сигналов, характеризующих три протона имидазольной группы и один протон –СН– звеньев ВКЛ. Условия синтеза и состав сополимеров показаны в табл. 1. Спектры ЯМР ^1H исследуемых сополимеров в D_2O и их описание приведены на рис. S1 в Дополнительных материалах.

Средние молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения сополимеров определяли методом ГПХ относительно полистирола на хроматографе “Agilent 1200” с рефрактометрическим детектором и колонкой PLmixC. Элюентом служил 0.03 М раствор LiCl в N-метилпирролидоне, фильтрованный через мембрану Fluoropore 0.45 мкм и дегазированный; скорость потока 0.5 мл/мин, температура 50°C. Молекулярные массы M_w и M_n и коэффициент полидисперсности $\bar{D} = M_w/M_n$ сополимеров, определенные методом ГПХ, приведены в табл. 1.

Статическое и динамическое рассеяние света

Эксперименты по статическому и динамическому рассеянию света (СРС-ДРС) проводили с помощью прибора “PhotoCor Complex” (“PhotoCor Instruments”, Россия), снабженного He-Не-лазером ($\lambda = 633$ нм, 10 мВт) и псевдо-кросс-корреляционной системой счета фотонов. Сополимеры П(ВКЛ–co–ВИ) исследовали в водной среде, нужное значение pH получали добавлением небольшого количества 0.1 М раствора NaOH или

0.1 М раствора уксусной кислоты. Образцы обезпывали фильтрованием через мембранные фильтры Millex Digaroge с размером пор 0.45 или 0.65 мкм. Температурные измерения выполняли при угле рассеяния 90° и скорости нагревания 0.33 град/мин. Перед измерением корреляционной функции образец выдерживали 5–10 мин для достижения равновесной температуры в измерительной ячейке. Температуру перехода T_{tr} определяли из зависимости интенсивности рассеянного света I от температуры как точку пересечения касательных в области начала резкого роста интенсивности. При выбранных температурах ниже и выше T_{tr} проводили измерения при углах рассеяния θ от 30° до 140° . Распределения по времени релаксации τ и гидродинамическому радиусу R_h получали, используя метод обратного преобразования Лапласа (метод CONTIN) [24]. Коэффициенты диффузии D находили из угловых зависимостей времени релаксации τ в соответствии с соотношением $D = 1/\tau q^2$, где $q = (4\pi n/\lambda)\sin(\theta/2)$ – волновой вектор рассеяния, n – показатель преломления растворителя. Гидродинамические радиусы R_h рассчитывали из соотношения Стокса–Эйнштейна $R_h = kT/6D\pi\eta$, в котором k – постоянная Больцмана, η – вязкость растворителя. Радиусы инерции R_g и кажущуюся молекулярную массу M^{app} определяли из угловых зависимостей интенсивности рассеянного света по соотношениям Зимма или Берри [25].

Инкременты показателя преломления dn/dc ПВКЛ и сополимера П(ВКЛ–co–ВИ) 41/59 измеряли при 25°C на рефрактометре “Wyatt/Optilab 903” (“Wyatt Technology Corporation”, США). Для сополимера П(ВКЛ–co–ВИ) 41/59 в водном растворе (pH 7.2), содержащем 30 мМ NaCl, dn/dc оказалось равным 0.194 ± 0.004 мл/г, а для гомополимера ПВКЛ в воде – 0.20 ± 0.08 мл/г. Видно, что значения dn/dc для сополимера и гомополимера совпадают в пределах погрешности. Известно, что инкремент показателя преломления для термочувствительных полимеров значительно изменяется с температурой. В работе [26] приве-

Таблица 2. Характеристики макромолекул и агрегатов сополимера П(ВКЛ–co–ВИ) 41/59 при разных температурах и pH, определенные методом СРС–ДРС

Условия	$T < T_{tr}$				$T > T_{tr}$			
	R_h , нм	R_g , нм	R_g/R_h	M_w^{app}	R_h , нм	R_g , нм	R_g/R_h	M_w^{app}
pH 9.8	43 ± 3	80 ± 8	1.86 ± 0.22	7.1×10^5	—	—	—	—
pH 7.8	—	—	—	4.4×10^5	87 ± 3	65 ± 3	0.75 ± 0.04	4.3×10^7
pH 7.8 + 20 мМ NaCl	50 ± 3	87 ± 4	1.74 ± 0.13	9.6×10^5	—	—	—	—
pH 6.7	—	—	—	2.4×10^5	122 ± 7	88 ± 7	0.72 ± 0.07	8.0×10^5
pH 6.7 + 20 мМ NaCl	47 ± 3	99 ± 4	2.11 ± 0.16	8.6×10^5	129 ± 1	91 ± 5	0.71 ± 0.04	4.7×10^7
pH 6.1	—	—	—	—	138 ± 4	183 ± 4	1.33 ± 0.05	7.3×10^5
pH 5.5	—	—	—	2.4×10^5	—	—	—	—
pH 5.5 + 30 мМ NaCl	45 ± 3	81 ± 4	1.80 ± 0.15	7.3×10^5	91 ± 3	72 ± 4	0.79 ± 0.05	2.3×10^6
pH 4.5	—	—	—	1.6×10^5	—	—	—	3.5×10^5
pH 4.5 + 30 мМ NaCl	48 ± 3	94 ± 4	1.96 ± 0.15	7.7×10^5	49 ± 3	101 ± 5	2.06 ± 0.16	7.8×10^5

дены следующие значения dn/dc для ПВКЛ: 0.181–0.186 при 20°C и 0.232 при 40°C. Сопоставление с литературными данными по dn/dc ПВКЛ при разных температурах показывает, что результаты нашего измерения хорошо укладываются на линейную температурную зависимость. Для качественной оценки кажущейся молекулярной массы M^{app} при температурах выше T_{tr} мы использовали литературное значение dn/dc 0.232, а при температурах ниже T_{tr} — измеренную для сополимера величину 0.194. Диаграммы Зимма или Берри приведены на рис. S2 в Дополнительных материалах, а результаты измерений в табл. 2.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Калориметрические эксперименты проводили на дифференциальном сканирующем микрокалориметре “ДАСМ-4” (Научно-производственное объединение “Биофизприбор”, Пушкино) в диапазоне температур от 10 до 110°C при скорости нагревания 2 град/мин. Концентрация сополимеров равна 5 мг/мл. Термограммы обрабатывали с помощью компьютерной программы Nairta (ИНЭОС РАН). Базовую линию термограмм определяли методом сплайн-интерполяции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термочувствительность синтезированных сополимеров ВКЛ и ВИ изучали методами статического и динамического рассеяния света в зависимости от pH. Наиболее подробно влияние pH среды на термоиндуцированное поведение в водном растворе исследовано на примере сополимера П(ВКЛ–co–ВИ) 41/59, содержащего 41 и 59 мол. % ВКЛ и ВИ соответственно. Изменения интен-

сивности рассеянного света и распределения интенсивности рассеяния по временам релаксации исследованы при pH от 4.5 до 9.8 как в бессолевых растворах, так и в присутствии NaCl ($c = 20$ –30 ммоль/л).

На рис. 1 представлены результаты измерений светорассеяния для водного бессолевого раствора данного сополимера в зависимости от температуры при pH 9.8. При температуре около 25°C начинается резкий рост интенсивности рассеянного света (рис. 1а), который сопровождается визуальным помутнением системы и быстрым расслоением на осадок и супернатант. Такое поведение характерно для термочувствительных полимеров с НКТР. Отождествим точку перегиба кривой интенсивности рассеяния с температурой перехода T_{tr} . На рис. 1б показаны распределения интенсивности рассеяния по временам релаксации при комнатной температуре и при $T > T_{tr}$. Гидродинамический радиус R_h частиц полимера при комнатной температуре составляет 43 нм (табл. 2). Кажущаяся молекулярная масса M^{app} близка к значению M_w исследуемого сополимера, определенному методом ГПХ относительно полистирола (табл. 2). Полученный из данных динамического рассеяния света гидродинамический радиус близок к значению $R_h = 40$ нм для полистирола той же молекулярной массы в хорошем растворителе (ТГФ) [27]. Таким образом, наблюдаемый при комнатной температуре пик распределения по временам релаксации можно отнести к движению макромолекул. Из табл. 2 следует, что фактор асимметрии или фактор формы R_g/R_h , позволяющий судить об архитектуре частиц или макромолекул, примерно равен 1.9, что характерно для полидисперсного клубка [28]. Повышение темпе-

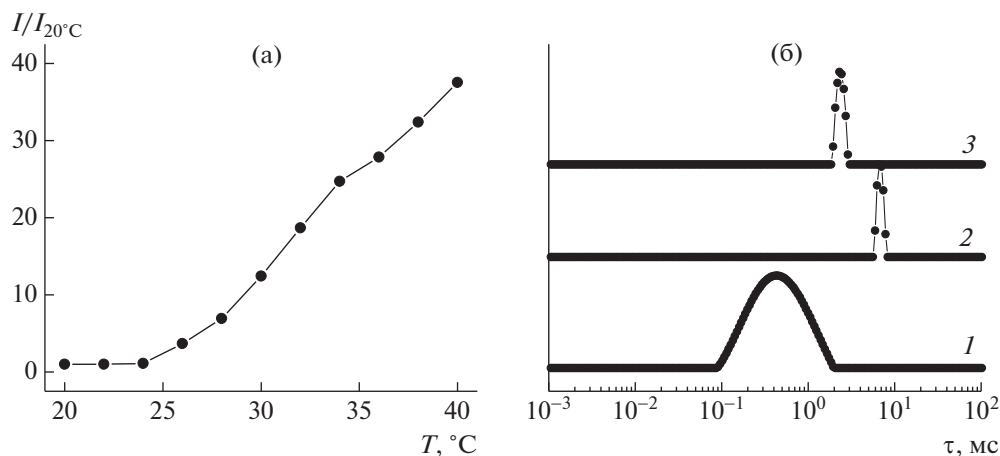


Рис. 1. Температурные зависимости относительной интенсивности рассеянного света (а) и распределения по времени релаксации при температуре 20 (1), 30 (2) и 40 $^\circ\text{C}$ (3) (б) для водного бессолевого раствора сополимера П(ВКЛ–co–ВИ) 41/59 с концентрацией 0.5 мг/мл при pH 9.8. При $T > 30^\circ\text{C}$ начинается выпадение осадка. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ратуры выше T_g приводит сначала к росту гидродинамического радиуса частиц примерно до 600 нм, а затем к уменьшению (рис. 1б, S3), одновременно на дне кюветы появляется видимый осадок, т.е. происходит фазовое расслоение. Итак, при щелочном pH, когда все слабоосновные звенья ВИ не заряжены, сополимер П(ВКЛ–co–ВИ) 41/59 ведет себя как обычный термочувствительный полимер с НКТР.

Перейдем к другому крайнему случаю – кислой среде (pH 4.5), в которой практически все звенья ВИ в составе сополимера являются заряженными. В этом случае при нагревании до 59 $^\circ\text{C}$ бессолевой раствор сополимера П(ВКЛ–co–ВИ) 41/59 оставался прозрачным. Раствор характеризовался низкой интенсивностью рассеяния света (I_{90° приблизительно в 8 раз ниже, чем для раствора с pH 9.8), которая слабо менялась с температурой. Понижение интенсивности рассеяния является следствием полиэлектролитной природы макромолекул и обусловлено межчастичной интерференцией [29]:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2Q(\theta)c + \dots,$$

где R_θ – отношение Рэлея, c – концентрация раствора, $P(\theta)$ – фактор рассеяния частиц, A_2 – второй вириальный коэффициент, $K = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4}$, n – показатель преломления, dn/dc – интеренмент показателя преломления, λ – длина волны падающего света. Фактор интерференции $Q(\theta)$ может несколько меняться с повышением температуры, как и инкремент показателя преломления. Вследствие этого рассчитанные кажущиеся молекуляр-

ные массы M^{app} при температурах как ниже, так и выше T_g оказались заниженными (табл. 2), что согласуется с закономерностями, установленными ранее [30, 31].

На рис. 2б (нижняя кривая 1) показано, что распределение интенсивности рассеяния по времени релаксации при комнатной температуре является бимодальным. Распределение такого типа характерно для полиэлектролитов в бессолевых растворах. Оно неоднократно описывалось в работах других исследователей [32–37] и характеризуется как “полиэлектролитный эффект”. Быстрая мода относится к связанной диффузии, возникающей из-за взаимодействия полиион–противоион [32–34, 36, 37]. За короткое время каждая полимерная цепочка перемещается на небольшое расстояние, и диффузия противоионов заставляет заряженные фрагменты цепи диффундировать быстрее. Медленная мода с большими временами релаксации связана с самодиффузией центра масс отдельных полимерных цепей с учетом дальнедействующих электростатических взаимодействий с окружающими цепями. Другими словами, дальнедействующее электростатическое взаимодействие замедляет самодиффузию центра масс отдельной цепи [36, 37]. После нагревания образца до 59 $^\circ\text{C}$ вид распределения по временам релаксации практически не изменился (рис. 2б, кривые 1).

Таким образом, в области кислых pH по данным СРС–ДРС не происходит никаких конформационных изменений, во всем исследованном диапазоне температур сополимер ведет себя как типичный полиэлектролит. Это связано с тем, что электростатическое поле от большого количества заряженных звеньев ВИ в составе сополимера не позволяет сформироваться специфиче-

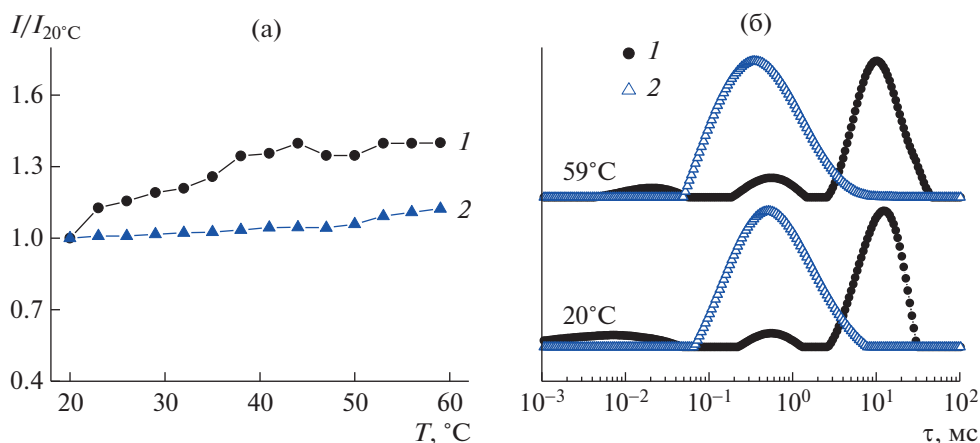


Рис. 2. Температурные зависимости относительной интенсивности рассеянного света (а) и распределения по времени релаксации при температуре 20 и 59°C (б) для водного раствора сополимера П(ВКЛ–co–ВИ) 41/59 с концентрацией 0.5 мг/мл при рН 4.5 в отсутствие соли (1) и при добавлении 30 мМ NaCl (2).

ским гидратным оболочкам вокруг сегментов ВКЛ.

Для сравнения было проведено исследование температурных зависимостей интенсивности рассеяния света при том же рН в присутствии низкомолекулярной соли (30 и 50 мМ NaCl) для подавления полиэлектролитных эффектов. Из литературы известно, что добавление достаточного количества низкомолекулярной соли к разбавленному раствору полиэлектролита приводит к подавлению электростатического взаимодействия между зарядами на полимерной цепи, в результате чего полимер начинает вести себя так же, как незаряженная макромолекула, исчезает характерная бимодальность распределения интенсивности рассеяния по времени релаксации, и распределение может быть пересчитано в распределение по размеру стандартными методами [37]. Полученные результаты представлены на рис. 2 и рис. S4 в Дополнительных материалах. Унимодальность распределений в растворах, содержащих 30 и 50 мМ NaCl, при 20°C, а также рассчитанное из распределений среднее значение $R_h = 48$ нм (табл. 2), близкое к размеру, измеренному при рН 9.8, свидетельствуют о подавлении полиэлектролитного эффекта уже при содержании NaCl 30 мМ. При повышении температуры интенсивность рассеяния и гидродинамический радиус оставались практически постоянными как при 30, так и при 50 мМ NaCl (рис. S1), и характеристики макромолекул R_h , R_g , R_g/R_h и M_w^{app} практически не изменялись при нагревании (рис. 2б, S4, табл. 2). Факторы асимметрии R_g/R_h , определенные как при комнатной, так и при повышенной температуре (табл. 2), свидетельствуют о том, что макромолекулы имеют форму клубка. Следовательно, как и в бессолевом растворе сополимера П(ВКЛ–co–ВИ) 41/59, при рН 4.5 при нагре-

вании не наблюдается конформационных изменений.

Итак, примерно равное содержание звеньев термочувствительного полимера (ПВКЛ) и ионогенных звеньев ВИ в сополимере приводит к тому, что в щелочной среде сополимер ведет себя как типичный термочувствительный полимер, а в кислой среде – как типичный полиэлектролит.

Рассмотрим теперь термоиндуцированное поведение сополимера при значениях рН, лежащих между этими двумя крайними случаями. На рис. 3 приведены температурные зависимости интенсивности рассеянного света и распределения по времени релаксации при температурах 20 и 45°C для рН 7.8. При данном рН как в отсутствие, так и в присутствии соли при нагревании наблюдается визуальное помутнение системы и резкий рост интенсивности рассеянного света выше T_{tr} (рис. 3а). Бессолевой опалесцирующий коллоидный раствор остается агрегативно устойчивым в течение как минимум 5 ч. Добавление соли приводит к значительному понижению температуры перехода (с 37 до 28°C) (рис. 3а) и существенному понижению агрегативной устойчивости, так что нагревание выше 35°C сопровождается выпадением осадка.

При комнатной температуре в бессолевом растворе, как и при рН 4.5, наблюдается бимодальное распределение, обусловленное полиэлектролитным эффектом (рис. 3б). Меньшее значение времени релаксации медленной моды отражает меньший вклад электростатического исключенного объема по сравнению с кислой средой из-за меньшей доли ионизированных звеньев ВИ. При этом значения M_w^{app} существенно занижены по сравнению с истинными (табл. 2), что также является характерным проявлением полиэлектролитного

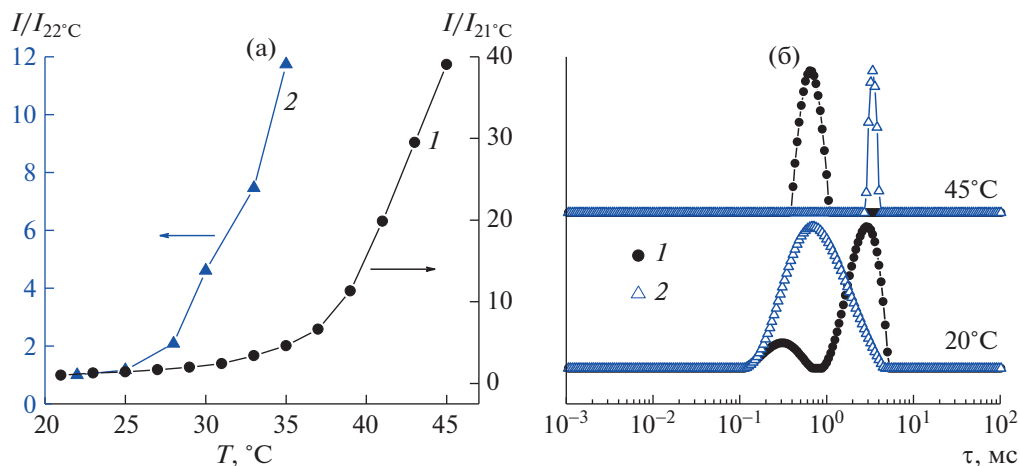


Рис. 3. Температурные зависимости относительной интенсивности рассеянного света (а) и распределения по времени релаксации при температуре 20 и 45°C (б) для водного раствора сополимера П(ВКЛ–*co*–ВИ) 41/59 с концентрацией 0.5 мг/мл при pH 7.8 в отсутствие соли (1) и при добавлении 20 мМ NaCl (2). Для раствора, содержащего соль, при $T = 35^\circ\text{C}$ начинается выпадение осадка.

эффекта. Добавление 20 мМ NaCl позволило подавить данный эффект и получить унимодальное распределение и молекулярные характеристики M_w^{app} , R_h и R_g , близкие к истинным, определенным в сильнощелочной среде (табл. 2).

При нагревании бессолевого раствора выше T_g распределение по временам релаксации становится унимодальным (рис. 3б), вычисленная кажущаяся молекулярная масса M_w^{app} на два порядка превышает истинную, а соотношение радиусов частиц R_g/R_h (табл. 2), близкое к теоретическому значению для твердой сферы (0.78), свидетельствует об агрегации с одновременной компактизацией за счет коллапса сегментов цепи, содержащих звенья ВКЛ. Таким образом, при pH 7.8 термоиндуцированные перестройки в бессолевых системах можно идентифицировать как переход типа клубок–глобула. В литературе подобные плотные сферические коллоидно устойчивые агрегаты термочувствительных полимеров принято называть мезоглобулами [16, 25, 29].

Температурное поведение растворов П(ВКЛ–*co*–ВИ) 41/59 при более низком pH (6.7) представлено на рис. 4 как для бессолевого раствора, так и для раствора, содержащего 20 мМ NaCl. Раствор, содержащий соль, при нагревании выше 48°C мутнеет, происходит резкий рост интенсивности рассеянного света и агрегация, которая проявляется в увеличении размера частиц в 2.7 раза и кажущейся молекулярной массы M^{app} на два порядка (рис. 4, кривые 2; табл. 2). По структуре агрегаты при высокой температуре близки к твердым сферам, как видно из значения фактора асимметрии (табл. 2), и они агрегативно устойчивы в течение как минимум 2 часов.

Бессолевой раствор остается прозрачным при нагревании, однако наблюдается заметное увеличение интенсивности рассеянного света (в 3.5 раза от 20 до 59°C), имеющее точку перегиба около 50°C (рис. 4а, кривая 1). Распределение по времени релаксации остается бимодальным при всех температурах, причем время релаксации медленной моды заметно уменьшается с ростом температуры (рис. 4б, кривые 1). При температуре 59°C мы оценили кажущиеся значения M^{app} для медленной моды (табл. 2), которые оказались того же порядка, что и истинные, но несколько ниже, а также отношение R_g/R_h (0.72). Учитывая наличие быстрой моды с меньшим временем релаксации, чем у молекулярного раствора, содержащего соль, можно ожидать, что значение M^{app} , скорее всего, занижено вследствие полиэлектролитного эффекта, а полученные размеры и фактор асимметрии соответствуют мицеллярным агрегатам с заряженной короной, которые можно отнести к мезоглобулам. Таким образом, можно сделать вывод, что при pH 6.7 как в бессолевом растворе, так и в присутствии соли наблюдается переход типа клубок–глобула с образованием мезоглобул.

Если перейти к еще более кислой среде (pH 5.5), то можно увидеть (рис. 5), что поведение бессолевого раствора сополимера похоже на наблюдаемое при pH 6.7. Однако поведение системы в присутствии соли отличается от такового при pH 6.7. Для раствора с солью выше 31°C происходит постепенный медленный рост интенсивности и гидродинамического радиуса частиц (рис. 5), причем раствор сополимера остается прозрачным. При температуре 59°C кажущаяся молекулярная масса M^{app} становится выше в несколько раз, а значение R_g/R_h составляет 0.79, что харак-

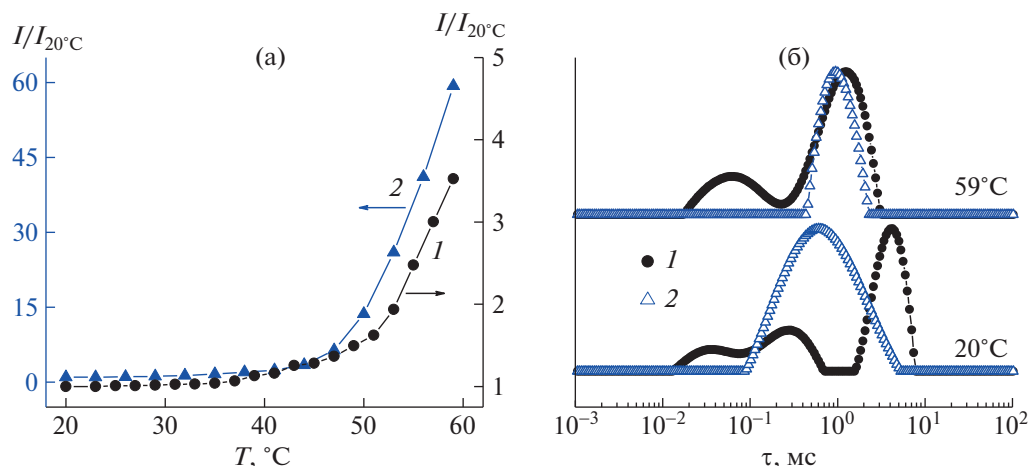


Рис. 4. Температурные зависимости относительной интенсивности рассеянного света (а) и распределения по времени релаксации при температуре 20 и 59°C (б) для водного раствора сополимера П(ВКЛ–co–ВИ) 41/59 с концентрацией 0.5 мг/мл при pH 6.7 в отсутствие соли (1) и при добавлении 20 mM NaCl (2).

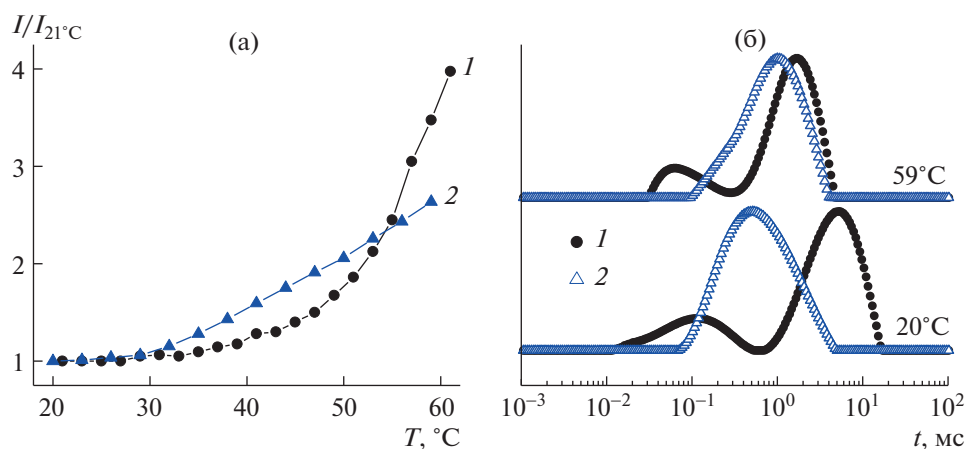


Рис. 5. Температурные зависимости относительной интенсивности рассеянного света (а) и распределения по времени релаксации при температуре 20 и 59°C (б) для водного раствора сополимера П(ВКЛ–co–ВИ) 41/59 с концентрацией 0.5 мг/мл при pH 5.5 в отсутствие соли (1) и при добавлении 30 mM NaCl (2).

терно для твердой сферы (табл. 2), т.е. в результате коллапса звеньев ВКЛ образуются относительно плотные сферические агрегаты. Последние не изменяют своих размеров в течение как минимум нескольких часов. Таким образом, в солевом растворе при pH 5.5 сополимер образует мезоглобулы, подобные полученным в бессолевой системе при pH 6.7, где добавление соли приводило к более сильной степени агрегации (табл. 2). Аналогичный процесс образования мезоглобул с ростом температуры происходит, по-видимому, и в бессолевой системе, однако на него накладываются полиэлектролитные эффекты, подобно тем, что рассмотрены выше при pH 6.7.

Подводя итог изложенному выше, можно сказать, что для сополимера П(ВКЛ–co–ВИ) 41/59 при изменении pH среды от щелочного до кисло-

го обнаружены три области термоиндуцированного конформационного поведения: I – область фазового расслоения, II – область конформационного перехода в состояние мезоглобул, III – область стабильного молекулярного раствора полиэлектролита. В области I наблюдается резкий рост интенсивности рассеянного света при температуре перехода T_{tr} и агрегация макромолекул с последующим фазовым расслоением, типичная для полимеров с НКТР. В области II нагревание растворов сополимера приводит к заметному росту интенсивности и образованию агрегативно устойчивого раствора мезоглобул, причем растворы могут либо оставаться прозрачными, либо становиться опалесцирующими. В области III нет никаких существенных изменений ни в интенсивности рассеяния, ни в распределениях по вре-

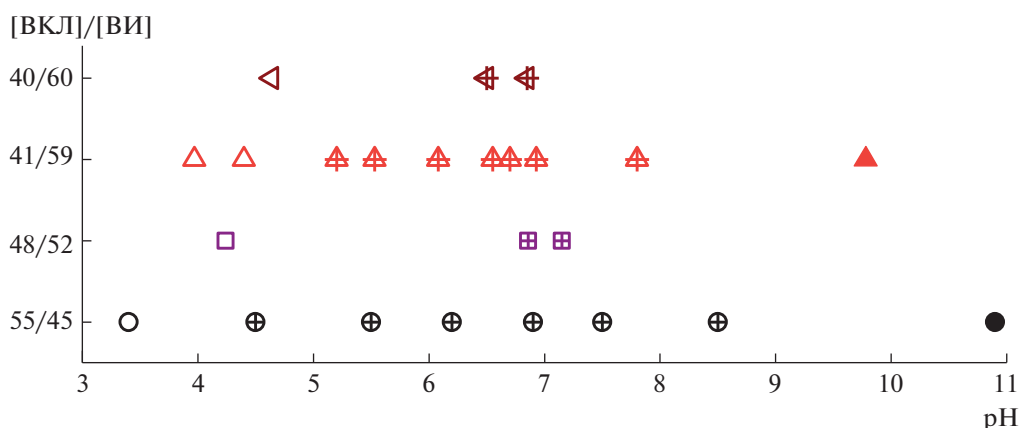


Рис. 6. Схема различных типов термоиндуцированного поведения бессолевых растворов сополимеров П(ВКЛ—co—ВИ) разного состава ($c = 0.5$ мг/мл) в зависимости от pH: темные точки — фазовое разделение (I), заштрихованные точки — конформационный переход в состояние мезоглобул (II), светлые точки — стабильный молекулярный раствор полиэлектролита (III).

мени релаксации, сополимер ведет себя как типичный слабый полиэлектролит.

На рис. 6 схематически просуммированы проведенные при разных pH опыты для бессолевого раствора сополимера П(ВКЛ—co—ВИ) 41/59. Видно, что условная граница между областями I и II находится где-то около pH 7.8, а граница между областями II и III — в районе pH 5.0. Интересно, что значение pH, отвечающее переходу между областями I и II, близко к pK_a винилимидазола (7.52 [38]), а также к pK_a его гомополимера (6.0 [39, 40]) и сополимеров ВКЛ и ВИ (например, для сополимера П(ВКЛ—co—ВИ) 90/5, синтезированного радикальной сополимеризацией в метаноле, в работе [11] определено pK_a 6.7).

Характер влияния pH на тип конформационного поведения сополимера при нагревании сохраняется и при повышении концентрации сополимера П(ВКЛ—co—ВИ) 41/59 вплоть до 5 мг/мл. На рис. S5 в Дополнительных материалах в качестве примера показаны изменения интенсивности рассеянного света при нагревании для разных pH, отражающие формирование стабильного опалесцирующего раствора мезоглобул (pH 7.6), прозрачного раствора мезоглобул (pH 6.5) и молекулярного раствора полиэлектролита (pH 4.4).

Выявленная в нашей работе область II является переходной, в ней баланс электростатических взаимодействий полимерных цепей и гидрофобного взаимодействия звеньев ВКЛ, усиливающегося при нагревании, приводит к компактизации цепи за счет коллапса звеньев ВКЛ и ограниченной агрегации с образованием устойчивого раствора мезоглобул.

Дополнительно были исследованы три сополимера, содержащие от 40 до 60 мол. % ВИ (табл. 1). Изменения интенсивности рассеянного света с

температурой при концентрации сополимера 0.5 мг/мл показаны на рис. S6 в Дополнительных материалах. Для бессолевых растворов всех изученных сополимеров были обнаружены те же самые три типа конформационного поведения. Значения pH, при которых наблюдался конкретный тип конформационного поведения, приведены схематически на рис. 6.

Сравнивая сополимеры П(ВКЛ—co—ВИ) 41/59 и П(ВКЛ—co—ВИ) 55/45, видно, что граница между областями II и III при переходе к сополимеру П(ВКЛ—co—ВИ) 55/45 сдвигается в диапазон более кислых pH, что, по-видимому, можно объяснить уменьшением содержания ионогенных групп ВИ в составе сополимера.

Влияние длины цепи и содержания звеньев ВИ можно также проследить на зависимости температуры перехода от pH. Из рис. 7 следует, что сополимер, содержащий 59% звеньев ВИ, несмотря на более низкое содержание звеньев ВКЛ, при всех $pH > 7$ имеет более низкие T_{tr} . При этом он демонстрирует более сильную зависимость от pH. Такое поведение объясняется влиянием двух факторов: наклон зависимости определяется содержанием pH-чувствительных звеньев ВИ, а снижение T_{tr} по сравнению с T_{tr} сополимера П(ВКЛ—co—ВИ) 55/45 — преобладающим влиянием более высокой молекулярной массы данного сополимера по сравнению с влиянием состава.

Резюмируя результаты, полученные методом СРС-ДРС, можно заключить, что все исследованные сополимеры с содержанием звеньев ВКЛ $50 \pm 10\%$ демонстрируют двойную термо- и pH чувствительность. Термоиндуцированное поведение зависит от pH и изменяется при переходе от щелочной к кислой среде от фазового расслоения, характерного для полимеров с НКТР, до типичного поведения молекулярных растворов

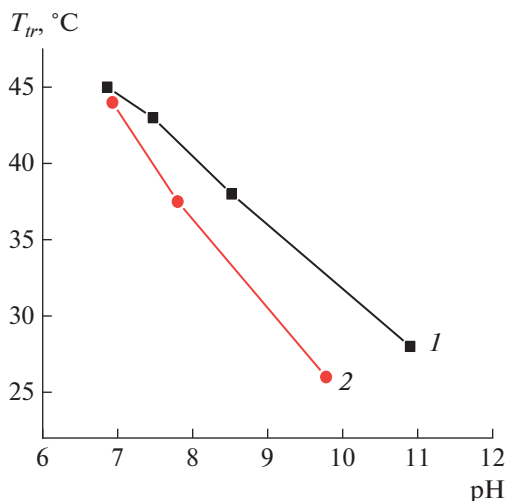


Рис. 7. Зависимость температуры перехода от pH для бессолевых водных растворов сополимеров П(ВКЛ–co–ВИ) 55/45 (1) и П(ВКЛ–co–ВИ) 41/59 (2). $c = 0.5$ мг/мл.

полиэлектролитных цепей. Особый тип термоиндуцированного поведения, а именно, конформационный переход с образованием мезоглобул проявляется для всех исследованных сополимеров вблизи нейтральных pH, т.е. вблизи pK_a слабоосновных звеньев ВИ. Границы между этими областями чувствительны как к составу сополимера, так и к его молекулярной массе, а также к ионной силе раствора. Тем не менее, сам факт проявления данного типа термочувствительности, приводящего к образованию устойчивого раствора мезоглобул, обнаружен как в бессолевых разбавленных растворах, так и в присутствии минимального количества соли во всем изученном диапазоне концентраций сополимера. На основании предварительных данных [41] о зависимости состава сополимера от степени конверсии

можно предположить, что использованный в работе метод синтеза радикальной полимеризацией в массе приводит к формированию микроблочной структуры полимерной цепи, в результате чего происходит тонкое изменение баланса явлений гидрофобной гидратации и полиэлектролитных эффектов при изменении pH. Закономерности сополимеризации и молекулярная структура сополимеров являются темой отдельного исследования.

Дополнительную информацию о температурных превращениях позволяет получить высокочувствительная ДСК. Известно, что фазовое расслоение термочувствительных полимеров сопровождается поглощением тепла в результате плавления упорядоченной структуры воды кристаллогидратного типа. При переходе типа клубок–глобула для “белковоподобной” фракции сополимера П(ВКЛ–ВИ) также наблюдали эндотермические пики на кривых избыточной теплоемкости, но более размытые и характеризующиеся меньшей энтальпией перехода [21, 22]. В связи с этим мы провели исследования водного бессолевого раствора сополимера П(ВКЛ–co–ВИ) 41/59 при разных значениях pH методом высокочувствительной ДСК. Результаты данных исследований представлены на рис. 8 в виде функций избыточной теплоемкости. Видно, что все приведенные функции избыточной теплоемкости проходят через максимум, который сдвигается в область более высоких температур и уменьшается по амплитуде при понижении pH раствора. Кроме того, все калориметрические пики весьма размыты, что свидетельствует о невысокой кооперативности переходов, обусловленной, по-видимому, достаточно малой длиной термочувствительных микроблоков ВКЛ. Температуры конформационного перехода при pH 7.7 и 6.5, определенные по точке перегиба зависимости интенсивности рассеянного света от температуры

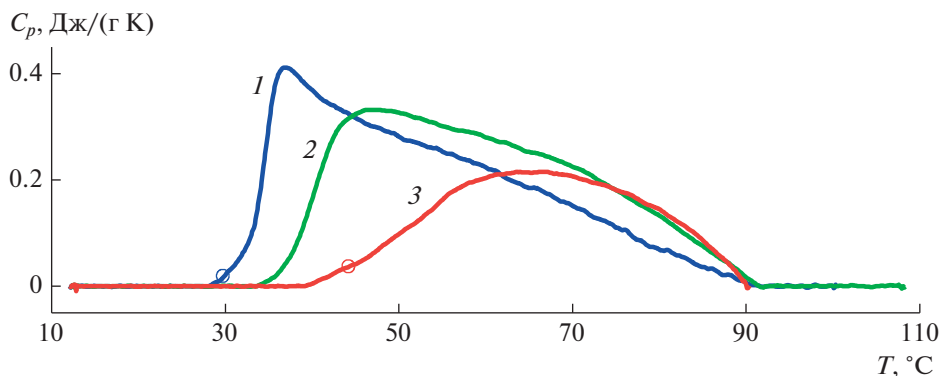


Рис. 8. Функции избыточной теплоемкости бессолевого водного раствора сополимера П(ВКЛ–co–ВИ) 41/59 ($c = 5$ мг/мл) при pH 7.7 (1), 7.1 (2) и 6.5 (3). Точками отмечены температуры помутнения или конформационного перехода согласно данным СРС–ДРС.

(рис. S5), соответствуют началу пиков теплоемкости. Результаты ДСК подтверждают наличие конформационного перехода в области II. Калориметрическое исследование сополимера П(ВКЛ-*co*-ВИ) 41/59 при pH 4.5 показало, что сополимер действительно не претерпевает никаких кооперативных конформационных изменений при нагревании до 70°C (данные не приведены). Таким образом, данные, полученные методами СРС-ДРС и ДСК, хорошо согласуются между собой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Серия сополимеров ВКЛ и ВИ, содержащих от 40 до 60 мол. % ВИ, синтезирована радикальной сополимеризацией в массе. Методами динамического и статического рассеяния света исследовано термо- и pH-индуцированное поведение сополимеров П(ВКЛ-*co*-ВИ). Для всех исследованных сополимеров при изменении pH среды от щелочного до кислого обнаружены три области термоиндуцированного конформационного поведения: I — область фазового расслоения, II — область конформационного перехода в состояние мезоглобул, III — область стабильного молекулярного раствора полиэлектролита. Существование разных типов термоиндуцированного конформационного поведения в различных областях pH объясняется изменением баланса между гидрофобными взаимодействиями звеньев ВКЛ и электростатическими взаимодействиями между заряженными звеньями ВИ.

Обнаружено, что значительное содержание ионогенных звеньев ВИ (порядка 50 ± 10 мол. %) в условиях низкой ионной силы в отсутствие добавленной соли в широкой области pH приводит к существенно выраженным полиэлектролитным эффектам, проявляющимся, в частности, в бимодальности распределений по временам релаксации, которые отражают взаимодействия полиион-противоион и дальнедействующие электростатические взаимодействия между цепями.

Умеренное повышение ионной силы при добавлении соли не меняет принципиально набор областей конформационного поведения при разных pH, однако приводит к сдвигу границы между областями I и II в сторону более кислых pH. Показано, что в области II переход типа клубок-глобула способствует образованию мезоглобул, имеющих структуру жесткой сферы.

Результаты ДСК подтверждают наличие конформационного перехода в области II и отсутствие конформационных изменений в области III. Тот факт, что наблюдаемые калориметрические пики весьма размыты, свидетельствует о низкой кооперативности переходов, что, по-видимому,

обусловлено достаточно малой длиной термочувствительных микроблоков ВКЛ.

Выявленный в работе конформационный переход в состояние мезоглобул в области pH, близких к физиологическим значениям, позволяет считать исследованные нетоксичные и биосовместимые сополимеры, синтезированные достаточно простым способом, перспективными для создания на их основе каталитических систем для биомедицинского применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-00697-22-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gore S.A., Gholve S.B., Savalsure S.M., Ghodake K.B., Bhushure O.G., Thakare V.M. // *Int. J. Curr. Pharm. Rev. Res.* 2017. V. 8. № 3. P. 298.
2. Smart Polymers and their Applications / Ed. by M.R. Aguilar, J.S. Román Woodhead Publ., 2014.
3. Chatterjee S., Hui P.C. // *Molecules.* 2019. V. 24. № 14. P. 2547.
4. Kyritsis A., Laschewsky A., Papadakis C.M. // *Thermodynamics and Biophysics of Biomedical Nanosystems* / Ed. by C. Demetrios, N. Pippa Singapore: Springer, 2019. P. 397.
5. Schild H.G. // *Prog. Polym. Sci.* 1992. V. 17. P. 163.
6. Lanza-laco S., Armelin E. // *Gels.* 2017. V. 3. № 4. P. 36.
7. Lau A.C.W., Wu Ch. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 3. P. 581.
8. Makhaeva E.E., Tenhu H., Khokhlov A.R. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 9. P. 6112.
9. Kozlovskaya V., Kharlampieva E. // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020. V. 2. P. 26.
10. Vihola H., Laukkanen A., Valtola L., Tenhu H., Hirvonen J. // *Biomaterials.* 2005. V. 26. P. 3055.
11. Maeda Y., Yamamoto H., Ikeda I. // *Langmuir.* 2001. V. 17. P. 6855.
12. Wang B., Liu H.J., Jiang T.T., Li Q.H., Chen Y. // *Polymer.* 2014. V. 55. P. 6036.
13. Okhapkin I.M., Bronstein L.M., Makhaeva E.E., Matveeva V.G., Sulman E.M., Sulman M.G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. P. 7879.
14. Okhapkin I.M., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // *Adv. Polym. Sci.* 2006. V. 195. P. 177.
15. Ge Z.S., Xie D., Chen D.Y., Jiang X.Z., Zhang Y.F., Liu H.W., Liu S.Y. // *Macromolecules.* V. 40. P. 3538.
16. Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Vyshivannaya O.V., Muranov A.V., Peregudov A.S., Khokhlov A.R. // *Polymer Science A.* 2021. V. 63. № 4. P. 382.
17. Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Vyshivannaya O.V., Klimova T.P., Grinberg N.V., Burova T.V., Muranov A.V., Lozinskii V.I., Grinberg V.Ya., Peregudov A.S., Khokhlov A.R. // *Dokl. Chem.* 2015. V. 465. № 1. P. 253.
18. Mitrofanov A.Yu., Murashkina A.V., Barabanova A.I., Vorozheikina A.V., Zubavichus Ya.V., Khokhlov A.R., Beletskaya I.P. // *Molec. Catal.* 2023. V. 541. P. 112915.

19. *Lozinskii V.I., Simenel I.A., Khokhlov A.R.* // Dokl. Chem. 2006. V. 410. P. 170.
20. *Lozinskii V.I., Simenel I.A., Kurskaya E.A., Kulakova V.K., Grinberg V.Y., Dubovik A.S., Galaev I.Y., Mattiasson B., Khokhlov A.R.* // Dokl. Chem. 2000. V. 375. P. 273.
21. *Lozinsky V.I., Simenel I.A., Kulakova V.K., Kurskaya E.A., Babushkina T.A., Klimova T.P.* // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 7308.
22. *Lozinsky V.I., Simenel A., Semenova M.G., Belyakova L.E., Il'in M.M., Grinberg V.Y., Dubovik A.S., Khokhlov A.R.* // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 4. P. 435.
23. *Odian G.* Principles of Polymerization. New York: Wiley-Interscience, 2004.
24. *Provencher S.W.* // Comput. Phys. Commun. 1982. V. 27. P. 229.
25. Light Scattering from Polymer Solutions / Ed. by *M.B. Huglin*. London; New York: Acad. Press, 1972.
26. *Aseyev V., Hietala S., Laukkanen A., Nuopponen M., Confortini O., Du Prez F.E., Tenhu H.* // Polymer. 2005. V. 46. P. 7118.
27. *Yau W.W., Kirkland J.J., Bly D.D.* Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography: Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography. New York: Wiley, 1979. P. 46.
28. *Burchard W.* // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 113.
29. *Bodcomb J., Hara M.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 25. P. 7369.
30. *Sedlac M.* // Physical Chemistry of Polyelectrolytes / Ed. by *T. Radeva*. Boca Raton: CRC Press, 2001.
31. *Dawson K.A., Gorelov A.V., Timoshenko E.G., Kuznetsov Y.A., Du Chesne A.* // Physica A. 1997. V. 244. P. 68.
32. *Lin S.C., Lee W.I., Schurr J.M.* // Biopolymers. 1978. V. 17. P. 1041.
33. *Bodycomb J., Hara M.* // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 8190.
34. *Ermi B.D., Amis E.J.* // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 2701.
35. *Cong R., Temyanko E., Russo P.S., Edwin N., Uppu R.M.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 731.
36. *Zhou K.J., Li J.F., Lu Y.J., Zhang G.Z., Wu C.* // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 7146.
37. *Li J., Ngai T., Wu Ch.* // Polym. J. 2010. V. 42. P. 609.
38. <https://xumuk.ru/encyklopedia/732.html>
39. *Gorjian H., Fahim H., Ghaffary Khaligh N.* // Turk. J. Chem. 2021. V. 45. P. 2007.
40. *Feng W., Gu W., Zhang L., Tantai, Jiang B., Yang H., Zhang H.* // Transactions of Tianjin University. 2019. V. 25. P. 226.
41. *Vorozheikina A.V., Barabanova A.I., Khokhlov A.R.* // Abstrs 7 Congress of Federation of Asian Polymer Societies FAPS2021. Vladivostok–Moscow, Russia, 2021. P. 60.

УДК 541.64:547.458.8

ПОЛУЧЕНИЕ НЕТКАНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПОЛОТЕН НА ОСНОВЕ ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКОН

© 2023 г. И. С. Макаров^{а,*}, А. Г. Смыслов^б, Д. Н. Черненко^а, М. И. Виноградов^а,
С. А. Легков^а, И. С. Левин^а, Н. А. Архарова^с, В. Г. Куличихин^а

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

^бОбщество с ограниченной ответственностью “Линум”
454100 Челябинск, ул. Академика Королева, 48, оф. 67, Россия

^сФедеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”.
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук
119333 Москва, Ленинский пр., 59, Россия

*e-mail: makarov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 29.03.2023 г.

После доработки 11.05.2023 г.

Принята к публикации 31.05.2023 г.

Предложен способ получения нетканых углеродных материалов путем постадийной термической обработки целлюлозного войлока. В качестве нетканых прекурсоров использовали полотна, сформированные иглопробивным методом из волокнистой льняной целлюлозы и вискозных волокон. Выбраны оптимальные соотношения компонентов для получения прекурсоров углеродных полотен на основе результатов по формированию нетканых полотен и термического анализа для различных смесевых составов. Показано, что содержание льняных волокон в системе должно быть не менее 50%. Вискозные волокна играют роль армирующего материала и на данный момент не могут быть полностью исключены из системы. С увеличением содержания льняной целлюлозы величина углеродного остатка возрастает. Механические свойства углеродного войлока обеспечиваются физической сеткой фрикционных и дисперсионных контактов между индивидуальными волокнами. При температурной обработке композиционного нетканого материала морфологические особенности прекурсорных волокон сохраняются. С помощью рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии определены межплоскостные расстояния углеродных слоев в углеродном материале. Доля углерода при температурной обработке до 1700°C составляет не менее 90%, после графитации до 2400°C чистота продукта превышает 99%. Максимальные значения углеродного остатка при этой температуре могут достигать 25–27%. Измерены коэффициенты теплопроводности углеродного войлока, полученные значения на 30% меньше по сравнению с показателями для углеродных тканей.

DOI: 10.31857/S2308112023700530, EDN: MLHCHY

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее популярными углеродными материалами являются волокна, ткани, порошки, гранулы и т.д. Их использование возможно в исходном виде, в качестве прекурсоров или наполнителей для композиционных изделий с высоким переделом. Менее известным углеродным продуктом является войлок, который получают из полотна-прекурсора путем термической обработки или формируют из готовых углеродных волокон. Если содержание углерода в волокнах превышает 99%, то их относят к графитированным углеродным волокнам [1]. Основные достоинства углеродных волокон — высокая прочность и жесткость, термическая и химическая стабильность в отсут-

ствие окислительной среды, хорошая электро- и теплопроводность, низкая плотность, незначительное термическое расширение при нагревании и т.д. [2, 3]. Свойства получаемых углеродных волокон зависят от типа прекурсора. Прекурсоры могут быть выполнены из сополимеров полиакрилонитрила, целлюлозы и пек- и ПАН-прекурсоров обладают высокими прочностными характеристиками [9, 10], а из целлюлозных прекурсоров — низкими значениями коэффициента термического расширения и теплопроводности, высокой термостойкостью, радиационной и химической стойкостью, сорбцией и т.п. [11]. Незначительное изменение линейных размеров углеродных волокон при нагревании открывает возможности по

использованию их в качестве армирующей фазы в композитах. Такие композиционные материалы более устойчивы к образованию дефектов вследствие меньшей разницы в коэффициентах термического расширения матрицы и наполнителя в широком температурном диапазоне эксплуатации изделия. Радиационная стойкость позволяет использовать углеродные материалы в “жестких” условиях излучений высокой интенсивности, например теплозащитных контурах атомных реакторов, авиастроении, космонавтике и т.д. Другие приоритетные направления использования углеродных материалов (в том числе нетканых) — медицина, химическая промышленность, строительство, спортивная индустрия и другие [12, 13]. Несмотря на то, что углеродный войлок заведомо имеет невысокие механические свойства по сравнению с углеродными тканями и нитями, он применяется для фильтрации горячих жидкостей и газов, теплозащиты различных объектов. Благодаря развитой межфазной поверхности при невысокой массе углеродный войлок является перспективным и полезным материалом.

Целлюлозные волокна, из которых формируют нетканые материалы, могут иметь натуральное природное происхождение (однолетние и многолетние растения) или быть продуктом переработки из растворов целлюлозы, а также ее производных (искусственные гидратцеллюлозные волокна). Среди гидратцеллюлозных волокон доминирующее положение занимают вискозные [14] и лиоцелльные волокна [15], а среди натуральных волокон наиболее интересными являются льняные и конопляные волокна в силу их структурных, механических и геометрических особенностей [16, 17].

В многочисленных работах [18–20] отмечается, что производство вискозных волокон сопряжено с использованием опасных реагентов в больших количествах, часть из которых не утилизируемые. В зависимости от степени проработанности процесса на одну тонну вискозных волокон требуется от 3 до 5.5 тонн реагентов (щелочь, сероуглерод, серная кислота и другие). Большие объемы выбросов сероуглерода, сероводорода, солей металлов и т.п. стали причиной либо закрытия, либо переноса большинства производств из Европы в Азию, где экологические требования к производствам более мягкие. Тем не менее, благодаря требованиям рынка объемы производства вискозных волокон остаются значительными.

В отличие от искусственных волокон процесс получения натуральных волокон сопровождается меньшим количеством выбросов, особенно углекислого газа. В процессе роста лен потребляет значительно больше углекислого газа, чем выделяется при его выращивании и первичной обработке, т.е. культура является депонирующей угле-

род [21]. Полная или частичная замена вискозных волокон на натуральные в текстильных материалах — интересное и перспективное направление. В работе [22] была рассмотрена возможность получения нетканых материалов на основе только натуральных волокон. Было показано, что использование льняных и конопляных волокон с длиной до 42 мм не позволяет получить бездефектный (монокристаллический) войлок. Применение льняных волокон большой длины нецелесообразно, так как приводит к значительному повышению цены получаемого материала. Для армирования войлока, состоящего из натуральных волокон, необходимы искусственные волокна с длиной не менее 60 мм и достаточной степенью извитости. Среди возможных способов получения нетканых полотен наиболее подходящей технологией оказалась иглопробивная. Целостность полотна обеспечивается созданием многочисленных точек контакта между микроволокнами.

Процесс карбонизации целлюлозных материалов обычно сопровождается использованием специальных веществ — катализаторов пиролиза и антипиренов [23–25]. Было показано, что применение таких катализаторов, как диаммонийфосфат и кремнийсодержащие соединения, позволяет существенно увеличить углеродный остаток при термической обработке прекурсоров [26, 27]. Пионерскими по получению графитированных волокон являются работы [28–30], в которых развиты оригинальные способы термической обработки волокон Лиоцелл.

Большая часть натуральных волокон находит применение в текстильной промышленности. Короткие волокна, образующиеся в технологическом процессе, — мало востребованный продукт. Однако, обладая недостаточной длиной, эти волокна содержат значительное количество целлюлозы, которую возможно использовать, например, для получения прядильных растворов из которых далее формируются гидратцеллюлозные волокна [31]. Кроме того, в ряде работ предлагается использовать очесы натуральных волокон в качестве прекурсоров углеродных сорбентов, материалов для электродов и т.д. [32–35].

Цель настоящей работы — разработка методики и получение из нетканых прекурсоров на основе льняной волокнистой целлюлозы (очесов) и вискозных волокон графитированного войлока, изучение его термического поведения при высоких температурах, выявление структурных особенностей углеродных полотен и их состава, определение плотности и других характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нетканые прекурсоры на основе льняной волокнистой целлюлозы и вискозных волокон фор-

Таблица 1. Результаты количественного химического анализа

Элемент	Содержание в образце, м.д.	
	льняные волокна	вискозные волокна
Al	228	44
Ca	899	105
Fe	130	69
K	102	132
Mg	260	12
Na	614	2785
Zn	13	38

мировали по иглопробивной технологии с плотностью 400 г/м². Льняные волокна в виде очесов со средней длиной до 25 мм получали согласно патенту [36] компании “Линум” (Россия) (линейная плотность 1.2 текс). Закостренность льняной волокнистой целлюлозы составляла 0.13 мас. % Импортные вискозные волокна поставляла компания “Востокхимволокно” (Россия) (линейная плотность 3 денье). Средний диаметр льняных и вискозных волокон варьировался в диапазоне от 15 до 25 мкм.

Элементный химический состав волокон, оцененный с помощью эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ICPE-9000 фирмы “Shimadzu”, Япония), приведен в табл. 1.

Для всех полученных волокон, согласно ГОСТ [37–40], оценивали содержание альфа-фракции, смол и жиров, адсорбированной влаги, степень полимеризации. Результаты представлены в табл. 2.

Структуру углеродных нетканых материалов исследовали методами PCA, спектроскопии комбинационного рассеяния, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Для рентгеновской дифрактометрии использовали установку “Rigaku Rotaflex RU-200”, оснащенную вращающимся медным анодом (линейный фокус 0.5 × 10 мм, режим работы источника 50 кВ–100 мА, длина волны характеристического CuK_α-излучения λ = 1.542 Å, вторичный графитовый монохроматор), горизонтальным гониометром D-Max/V и сцинтилляционным детектором. Рентгеновскую

съемку производили в геометрии “на отражение” по схеме Брэгга–Брентано в режиме непрерывного θ–2θ сканирования в угловом диапазоне 5°–40°, скоростью 2 град/мин и шагом сканирования 0.04°. Измерения выполняли при комнатной температуре.

Размер кристаллитов оценивали по уравнению Шеррера [41]

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

Здесь D – средний размер кристаллов, K – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера) в текущем исследовании равен 0.89, λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах и в единицах 2θ), θ – угол дифракции (брэгговский угол).

Для прекурсорных льняных и вискозных волокон размер кристаллитов составляет 40, 42 и 35 Å соответственно. Сравнение значений индекса кристалличности, получаемых из дифрактограмм для натуральных и вискозных волокон, выявило, что для регенерированной целлюлозы они наименьшие.

Межплоскостные расстояния для графитированных полотен рассчитывали по формуле Вульфа–Брэгга

$$d = \lambda/(2\sin\theta), \quad (2)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол дифракции.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на конфокальном рамановском микроскопе “Senterra II” (“Bruker”) с лазером 532 нм, объективом ×50, разрешением 4 см^{–1} при комнатной температуре.

Морфологию поверхности волокон, составляющих углеродный войлок, исследовали методом низковольтной растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе “FEI Scios” (США) при ускоряющем напряжении менее 1 кВ в режиме вторичных электронов. Визуализацию углеродных слоев и оценку межслоевых расстояний осуществляли с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе “Osiris” (FEI, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Перед оценкой механических характеристик нетканых материалов полотна выдерживали при

Таблица 2. Содержание смол и жиров, альфа-фракции целлюлозы, влаги и степень полимеризации (средние значения) для вискозных и льняных волокон

Тип волокна	Средняя длина, мм	Смолы и жиры, %	Степень полимеризации	α-фракция, %	H ₂ O, %
Льняное	22.3 ± 3	0.37–0.59	>1000	95.5	5.4
Вискозное	65 ± 5	0.22–0.36	260	91.0	12.6

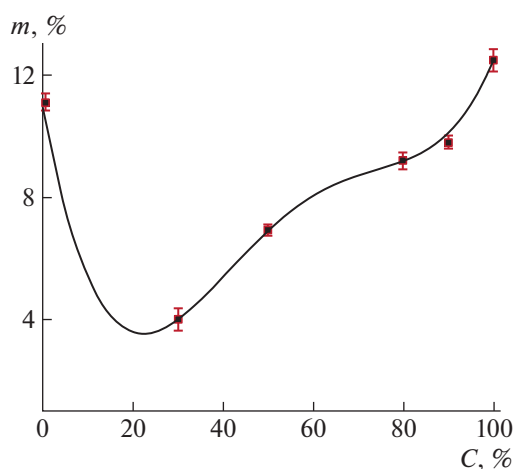


Рис. 1. Зависимость углеродного остатка при температуре 1000°C от содержания льняных волокон в смесевых композициях. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

комнатных условиях (влажность $\sim 60\text{--}65\%$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$) в течение 1 суток. Прочность на разрыв нетканых полотен определяли на разрывной машине “Instron 1122”. Из подготовленных полотен вырезали полоски длиной 5 см и шириной 1 см. Расстояние между зажимами (измерительная база) устанавливали на уровне 10 ± 0.01 мм. Метод оценки механических характеристик заключался в разрушении испытуемого образца в условиях одноосной деформации растяжения с постоянной скоростью движения пневматических зажимов, равной 1 мм/мин. Испытания проводили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Термическое поведение волокон исследовали методами ТГА и ДСК на приборе термического анализа “TGA/DSC1 Mettler Toledo” (Швейцария). Измерения проводили в тиглях из оксида алюминия объемом 70 мкл в диапазоне температур от 30 до 1000°C при скорости нагревания 10 град/мин. Расход инертного газа (аргон) составлял 10 см³/мин.

Коэффициент теплопроводности определяли на специально созданной установке на базе комбинированного цифрового прибора Щ 301-3 в соответствии с методикой МИ 00200851-125-2007 (методика определения коэффициента теплопроводности при температуре от 293 до 303 К) (“НИИГрафит”, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Длина волокон льняной целлюлозы и содержание в ней костры зависит от технологической подготовки образца. Обычно волокнистая целлюлоза включает целый набор волокон с различной длиной, где доля длинных волокон домини-

рующая. После разделения волокон на длинные (подходящие для текстильной переработки) и короткие волокна (очесы), последние остаются мало востребованным сырьем, содержащим существенное количество костры. Оригинальным решением по использованию очесов является формирование из них войлока. Перед формированием нетканого материала в объем льняных волокон добавляли необходимое количество вискозных штапельных волокон (армирующая войлок фазы), далее смесь механически перемешивали. В результате получали более-менее однородную систему волокон различной природы со случайным распределением целлюлозы II (вискозный штапель) в матрице нативной целлюлозы I. Объемная плотность и механические свойства нетканого материала определяются в значительной степени вискозными волокнами благодаря их большей длине и извитости.

Для выявления оптимальных соотношений компонентов в системе в работе [22] исследовали термическое поведение смесевых композиций. В результате было показано, что при введении в вискозный штапель небольшого количества натуральных волокон углеродный остаток при 1000°C снижается, что, вероятно, связано с изменением системы топологических контактов между вискозными волокнами. При содержании льняных волокон 20–30% значения углеродного остатка достигают минимальных значений. При дальнейшем увеличении доли натуральных волокон в вискозе происходит постепенное возрастание значений углеродного остатка. По достижении степени замещения вискозных волокон до 80–90% значения углеродного остатка практически достигают показателей, характерных для 100%-ных вискозных волокон. И хотя при термоллизе смесевых систем не использовали антипирены и катализаторы пиролиза, для систем исключительно из натуральных волокон удалось достигнуть максимальной массы коксового остатка, составляющей 12.5% (рис. 1).

К сожалению, образцы из 100% льна и смесей с содержанием 10% вискозных волокон не обладают достаточными механическими свойствами и склонны к дезинтеграции с образованием дефектов в полотне. Только при повышении доли вискозы до 30% удалось получить практически бездефектные опытно-промышленные образцы нетканых полотен шириной 1.6 м и поверхностной плотностью 200 и 400 г/м² (рис. 2). Белизна, органолептические и функциональные свойства позволяют говорить о высоком качестве сформированного войлока.

Термическое поведение опытно-промышленного образца исследовали методом ТГА. На рис. 3 приведены результаты, полученные для неткано-



Рис. 2. Фотография нетканого материала, содержащего 70% льняной волокнистой целлюлозы и 30% вискозных штапельных волокон.

го полотна того же состава и с аналогичной плотностью.

Вид кривой ТГА характерен для целлюлозных материалов [42, 43], и на ней можно выделить три участка, соответствующих различным процессам с разной интенсивностью, протекающим в образце при нагревании. На первом участке при линейном нагревании композиционного войлока до 200°C материал теряет 5–6% своей массы. На этой стадии целлюлоза теряет адсорбированную воду. Несмотря на присутствие в системе целлюлозы с различной структурой, а, следовательно, и

содержании влаги, на кривой ДТГ наблюдается один минимум в области 86°C (рис. 3б).

При дальнейшем нагревании войлока в диапазоне температур от 200 до 400°C протекают две конкурирующие реакции – дегидратация и деполимеризация целлюлозы [42]. На данном участке значительно снижается масса образца за счет удаления из системы углерода, кислорода и водорода в виде летучих газов (CO , CO_2 , CH_4 и т.д.) [44]. Регенерированная целлюлоза в большинстве случаев обладает менее упорядоченной структурой по сравнению с нативной целлюлозой. В связи с этим в войлоке, выполненном только из вискозы, деструктивные процессы начинаются при меньших температурах по сравнению с образцами, полученными из льна. Эволюция температуры начала пиролиза в зависимости от степени обработки льна отражена в работе [45]. После декортикации она составляет 297°C, а после обработки водой и котонизации льна увеличивается до 335°C. Для композиционного войлока описанные процессы начинаются в области 240°C и развиваются с небольшой скоростью потери массы. При температуре 300°C термические процессы принимают иной характер, и скорость потери массы образцом становится катастрофической. Максимальная скорость потери массы полотном наблюдается на кривых ДТГ в области 350°C.

Для высокотемпературного участка кривой ТГА (от 400 до 1000°C) наблюдается плавное уменьшение углеродного остатка из-за потери кислорода и водорода. Скорость снижения массы образцом для всего температурного диапазона практически одинакова. Величина углеродного остатка при максимальной температуре обработки у образцов, изготовленных только из льна или вискозных волокон, близка и составляет 11–12,5%. В отличие от образцов из моносырья для композиционных полотен углеродный остаток

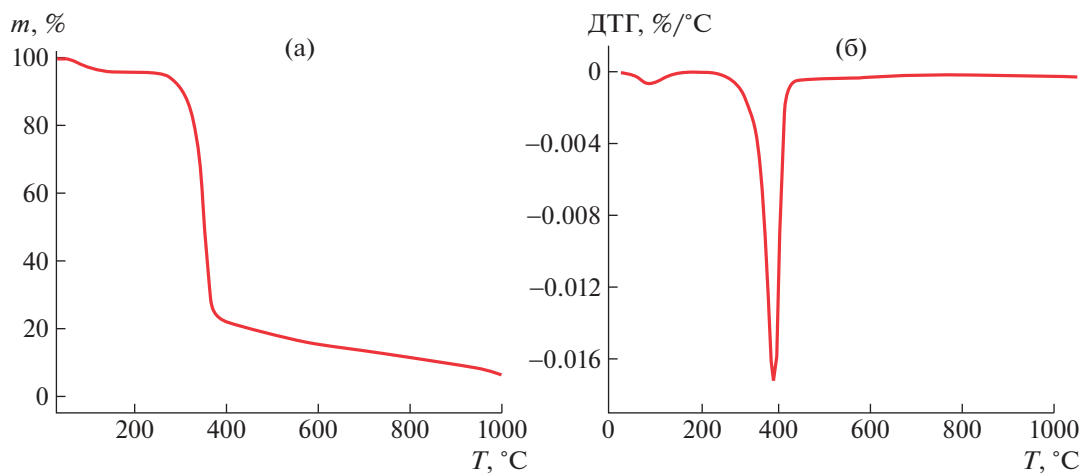


Рис. 3. Кривые ТГА (а) и ДТГ (б) для нетканых полотен, состоящих из 70% льняных и 30% вискозных волокон.

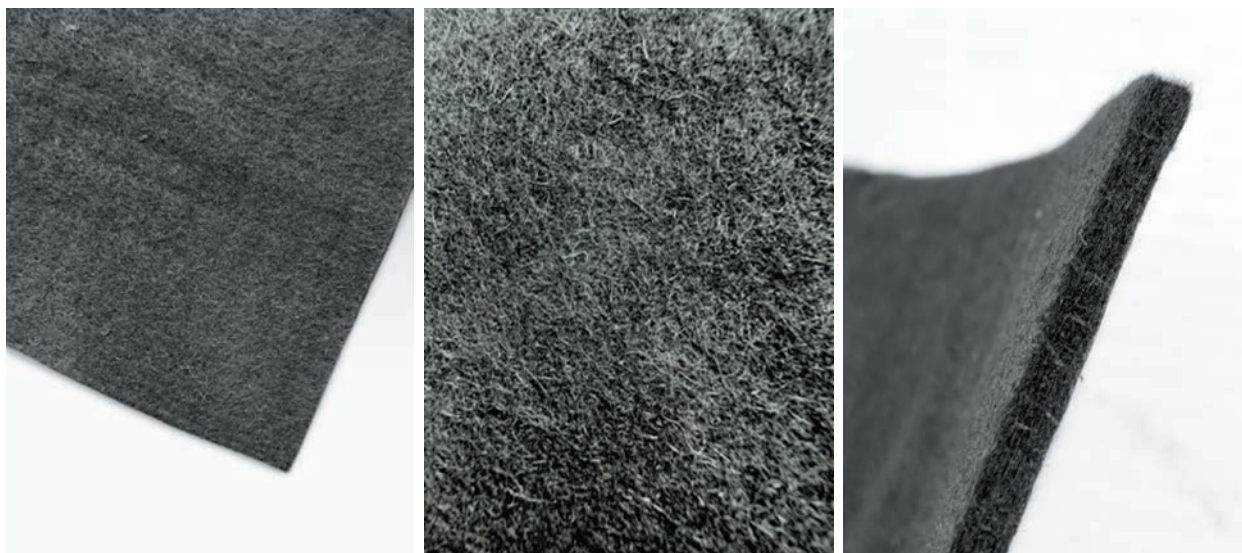


Рис. 4. Фотографии поверхности и торца углеродных полотен, полученных из прекурсорных полотен состава 70% льняных/30% вискозных волокон при термолизе до 2400°C.

меньше и изменяется от 7 до 9%, что связано со статистическим распределением натуральных и вискозных волокон в объеме войлока.

Углеродный войлок получают из целлюлозных нетканых материалов при высокотемпературной обработке (до 2400°C) с использованием, как и в случае углеродных волокон, специально выбранных температурных режимов, катализаторов пиролиза и антипиренов.

Содержание углерода в целлюлозе составляет 44.4%, что является целевым значением, к которому стремятся при карбонизации полимера. Для того, чтобы избежать потери углеродной массы, подбирают специальную среду, в которой происходит карбонизация и графитизация, а также специальные активные вещества, которые предотвращают процессы горения (антипирены) и катализаторы пиролиза [46]. Основными способами их использования являются введение в объем целлюлозы и нанесение их на поверхность. Концентрация ингибиторов горения и катализаторов пиролиза в целлюлозе не превышает нескольких процентов от массы полимера. Однако этих минимальных объемов активных веществ достаточно, чтобы сохранить значительную долю углерода.

К сожалению, подобранные путем проб и ошибок условия карбонизации пока не позволяют достигнуть максимального выхода по углероду, который не превышает 25%. В литературе описывается широкий выбор активных веществ для оптимальной карбонизации целлюлозы, однако они, как и используемые в данной работе, наравне с условиями переработки, являются ноу-хау и не подлежат раскрытию. В связи с этим, не останавливаясь на тонкостях переработки прекурсоров

в углеродный войлок, перейдем к рассмотрению характеристик материалов, полученных при температурах до 2400°C в печах, позволяющих реализовать заданную геометрию полотен шириной 1.6 м и плотностью 400 г/м². На рис. 4 представлены фотографии полученных углеродных полотен. Как видно, толщина углеродного полотна достигает 6 мм. После отжига углеродные волокна имеют практически такую же длину, что и в исходном предшественнике, т.е. дезинтеграции волокон не происходит. Это касается и системы зацеплений/контактов между волокнами, придающих “черному” войлоку достаточные монолитность и прочность, что позволяет их дальнейшую эксплуатацию, например, в качестве изоляционных материалов. Исследование морфологии графитированных полотен с помощью РЭМ дало возможность оценить характер сетки топологических контактов в войлоке (рис. 5).

Как следует из микрофотографий, диаметр образующих сетку филаментов изменяется от 3–5 до 10–15 мкм. Полотно содержит небольшую долю карбонизованной пыли и крупных частиц, которые являются следствием термического воздействия на короткие волокна, оставшуюся костру и т.д. Плотность сетки незначительно отличается от наблюдаемой для прекурсорных полотен. Форма прекурсорных льняных и вискозных волокон практически полностью отражается в карбонизованном волокне. Для льняных волокон с овальным (круглым) поперечным сечением после карбонизации углеродные волокна повторяют форму прекурсора. Похожая эволюция поперечного сечения происходит и для вискозных волокон с облакоподобной формой. Наблюдаемые на поверх-

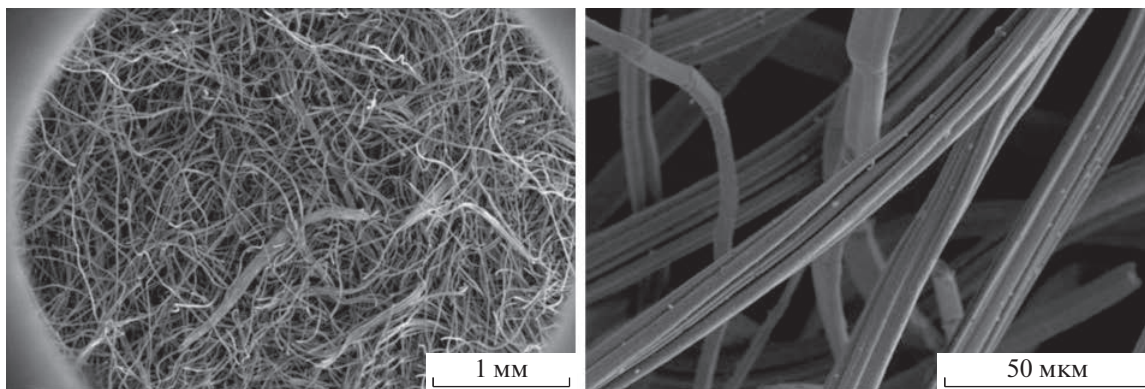


Рис. 5. Микрофотография углеродных волокон при разном увеличении в полученном при высокой температуре полотне.

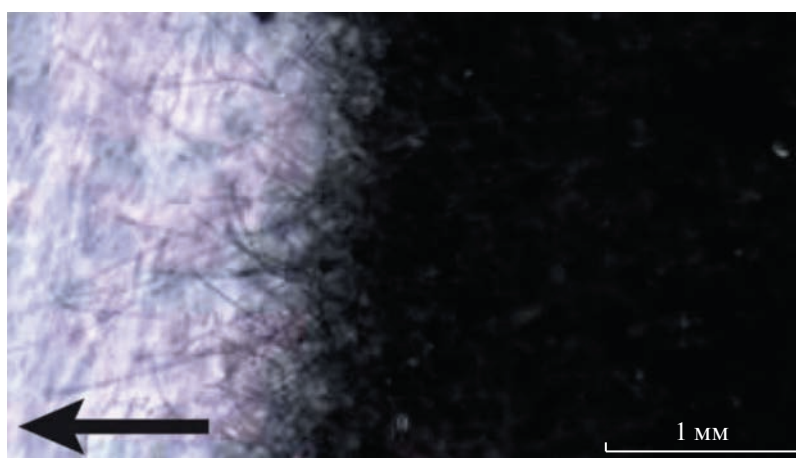


Рис. 6. Фотография зоны разрыва углеродного нетканого материала.

ности дефекты в виде наплывов и частиц, по всей видимости, связаны с карбонизацией низкомолекулярных примесей. В целом топография поверхности углеродных волокон подобна исходным волокнам, и ее можно охарактеризовать как шероховатую.

Для полученных нетканых углеродных полотен механическую прочность оценивали на разрывной машине. Часть разрушенного после разрыва образца показана на рис. 6.

Разрушение нетканого материала происходит за счет преодоления силы трения и дисперсионного взаимодействия между волокнами. При одноосном растяжении, реализуемом на разрывной машине, углеродные волокна, выскальзывая из узлов и системы контактов с другими волокнами, приобретают преимущественную ориентацию в направлении деформирования. Выявленное усилие разрыва полотна находится в диапазоне 0.60–1.30 Н.

Чтобы понять, какая структура сформировалась в углеродных волокнах после термической обработки при высоких температурах, зачастую используют метод рамановской спектроскопии. Анализ спектров позволяет сделать выводы о типе структуры, а именно турбостратной или кристаллитной. Для этого в спектрах комбинационного рассеивания оценивают интенсивность пиков, относящихся к графитовой и аморфной фазе. Это пики *G* и *D* соответственно. *G*-пик наблюдается при 1585 см^{-1} , а *D*-пик – при 1335 см^{-1} .

Измерения спектров комбинационного рассеивания углеродного полотна, полученного из прекурсора, состоящего из 70% льняных и 30% вискозных волокон (плотностью 400 гр/м^2), проводили в режиме непрерывного сканирования (рис. 7).

Спектры комбинационного рассеяния содержат полосы *D* и *G* при стандартных частотах 1335 и 1585 см^{-1} . Это означает, что испытуемый образец содержит как неупорядоченную фазу углеро-

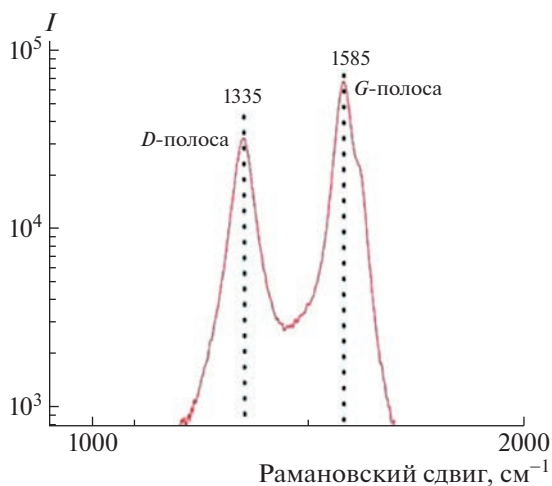


Рис. 7. Спектр КР углеродного войлока, полученного при 2400°C.

да, так и кристаллического графита. Низкая интенсивность *D*-полосы и, наоборот, высокая интенсивность *G*-полосы свидетельствуют о преобладании упорядоченной структуры в полученном углеродном материале.

Более детальную информацию о морфологии и структуре исследуемых волокон, составляющих углеродный войлок, удалось получить с помощью ПЭМ (рис. 8). Чтобы исключить присутствие инородных частиц в образцах, индивидуальные волокна были предварительно обработаны в ацетоне с применением ультразвуковой ванны и высушены.

Детальное изучение сколов углеродного волокна при последовательном увеличении изображения (рис. 8) позволило оценить межплоскостные расстояния между параллельными углерод-

ными слоями, средние значения которых равны 0.34 нм. Протяженность таких слоистых структур может превышать 100 нм, а ширина 10 нм. Углеродные ленты могут состоять из десятков графитоподобных слоев. Преимущественное направление ориентации слоев совпадает с упаковкой кристаллитов в микрофибриллах, т.е. вдоль оси волокна.

Использование метода РСА дало возможность получить информацию как о межслоевой периодичности, так и размерах упорядоченных областей. Дифрактограмма графитированного войлока, зарегистрированная в геометрии “на отражение”, представлена на рис. 9. На дифрактограмме видны два максимума в областях $2\theta \sim 26^\circ$ и 43° , которые соответствуют кристаллографическим плоскостям 002 и 100. Ширина рефлексов позволяет предположить присутствие в углеродном войлоке наравне с упорядоченной углеродной фазой разупорядоченных структур (аморфной фазы) [47]. Оценка межплоскостного расстояния между слоями (d_{002}) по уравнению Вульфа—Брегга показала, что оно составляет $\sim 0.34\text{--}0.343$ нм. Это соответствует данным, получаемым с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера, равен 2.5 нм.

Углеродные материалы с межплоскостным расстоянием d_{002} от 3.440 до 3.350 Å часто относят к графитизированному углероду [48]. Такие материалы являются гетерогенными по структурному составу, поскольку содержат как кристаллическую фазу графита, так и разупорядоченный углерод. Гетерогенность углеродного материала можно оценить за счет структурных различий между упорядоченной фазой и графитоподобной (не графитной) фазой [49]. Степень структурного порядка непосредственно связана с величиной меж-

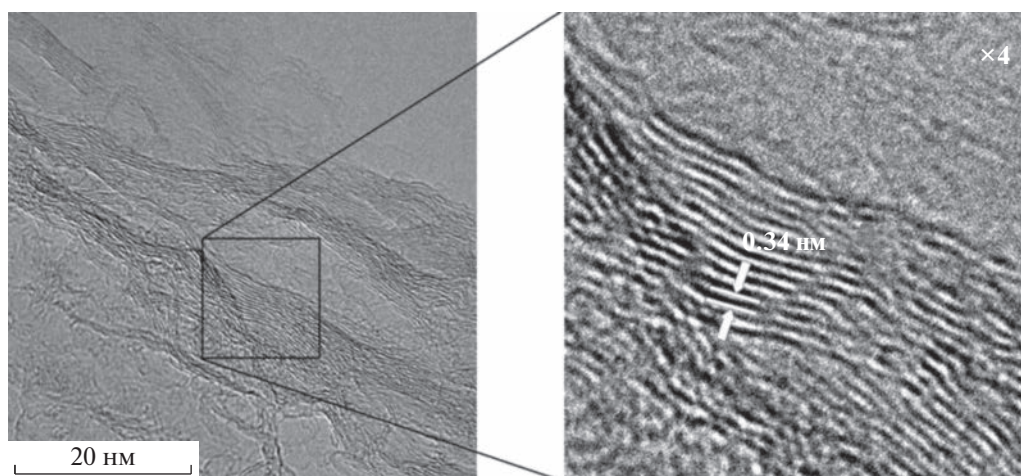


Рис. 8. ПЭМ-микрофотографии при разном увеличении скола углеродного волокна, выделенного из карбонизованного войлока.

плоскостного расстояния d_{002} (Å) и изменяется от нуля ($d_{002} = 3.354$ Å) для графита до единицы ($d_{002} = 3.440$ Å) для полностью разупорядоченного углерода. Для оценки степени графитации Γ в работе [50] предлагается следующее уравнение:

$$\Gamma = (3.440 - d_{002}) / (3.440 - 3.354) \quad (3)$$

Согласно этому уравнению, степень графитации полученного углеродного войлока варьируется в широком диапазоне с наиболее вероятным значением 0.465 (при $d_{002} = 3.4$ Å). В соответствии работы [51], основная часть карбонизованного войлока состоит из мелкокристаллических углеродных агрегатов. Что касается фазового состава, то согласно дифрактограмме, углеродный материал содержит набор углеродных структур от антрацита до графита с преобладающей долей метаантрацита [52].

Углеродным материалам зачастую предъявляют требования по химической чистоте, которая напрямую влияет на термическое поведение материала при эксплуатации. Для оценки чистоты полученного материала осуществляли отбор проб и контроль качества нетканых углеродных материалов на соответствие требованиям технических условий по методикам, изложенным ниже.

Контроль размеров куска войлока по основе и утку проводили по ГОСТ 29104.1 [53] для образцов, отрезаемых от каждого куска нетканого материала на расстоянии 50 мм от сшивки (при наличии таковой) и длиной 500 мм. Контроль содержания золы в войлоке проводили согласно ГОСТ 17818.4 [54]. Объемную плотность войлока определяли согласно ГОСТ Р ИСО 10119 Метод С [55]. Поверхностную плотность войлока оценивали по ГОСТ 29104.1 [53]. Содержание углерода рассчитывали по формуле

$$\omega_c = 100\% - \omega_{\text{зола}},$$

где ω_c — содержание углерода в исследуемом материале (%), $\omega_{\text{зола}}$ — содержание золы в нетканом материале.

В табл. 3 представлены значения содержания золы и углерода для графитированных нетканых материалов, полученных из нетканых полотен на основе льняной волокнистой целлюлозы и вискозных волокон при высокотемпературной обработке. Как видно, термическая обработка нетканых полотен, выполненных с использованием льняной волокнистой целлюлозы и вискозных волокон, при высоких температурах позволяет

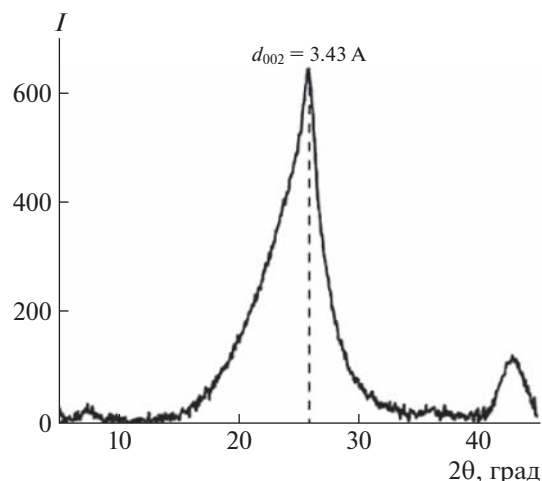


Рис. 9. Дифрактограмма графитированного войлока, полученного из прекурсорного полотна при температурной обработке до 2400°C (геометрия съемки “на отражение”).

достигать чистоты углеродных полотен более 99% (при температуре до 2400°C). Выявленные значения в несколько раз меньше наблюдаемых для антрацитов и графитных материалов природного происхождения, которые содержат до нескольких процентов золы неорганической природы. В состав такой золы могут входить оксиды кремния, алюминия, железа, незначительное количество щелочных и щелочноземельных элементов.

Одно из перспективных направлений применения углеродных нетканых полотен (гибкий войлок) — использование в качестве теплоизоляционного материала для промышленных высокотемпературных агрегатов. Важным параметром, определяющим возможность применения подобного класса материалов при создании тепловых узлов, является коэффициент теплопроводности.

Коэффициент теплопроводности на образцах материала определяли в соответствии с МИ 00200851-125-2007 (Методика определения коэффициента теплопроводности при температуре от 293 до 303 К). Значение коэффициента теплопроводности образцов композитных углеродных нетканых полотен на основе льняного сырья, армированного вискозной фракцией, оказалось равным 0.097 Вт/(м К). Его можно сравнить с коэффициентом теплопроводности углеродных графитированных тканей на основе гидратцеллюлозного сырья — 0.15 Вт/(м К). Благодаря низ-

Таблица 3. Значения содержания золы и углерода для графитированных нетканых материалов

Образец	Плотность, гр/м ²	Содержание золы, %	Содержание углерода, %
30% вискоза/70% льняные волокна	200	0.05	99.95
30% вискоза/70% льняные волокна	400	0.05	99.95

кой теплопроводности углеродная ткань, сложенная в пакеты из нескольких слоев, обладает высокими теплоизоляционными свойствами. Сочетание этой особенности ткани с высокой жаростойкостью в отсутствие окислительной среды позволяет с успехом использовать ее в качестве эффективного теплоизоляционного материала высокотемпературного нагревательного оборудования [27]. В связи с этим применение нетканого углеродного войлока в качестве теплоизоляционного материала видится крайне перспективным.

Продолжая сравнение с углеродными графитизированными тканями на основе гидратцеллюлозного сырья, можно предположить использование композитного углеродного нетканого материала в качестве армирующего наполнителя углепластиковых изделий антифрикционного назначения. Обеспечение самосмазывания в комплексе с низкой теплопроводностью играет исключительно важную роль в проявлении антифрикционных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые показана возможность получения композиционных прекурсорных нетканых материалов на основе льняной волокнистой целлюлозы и вискозных волокон по иглопробивной технологии и их графитизации при температурах до 2400°C. Показано, что на величину углеродного остатка влияет соотношение компонентов, которые характеризуются различным химическим составом и структурой. Определены диапазоны содержания сокомпонентов в полотнах, позволяющие получать материал с хорошими механическими свойствами и высоким выходом углерода. По совокупности различных показателей состав 70% лубяных и 30% вискозных волокон выбран в качестве наиболее приемлемого. Разработан метод карбонизации и графитации (при температурах до 2400°C) нетканых материалов с требуемой геометрией и плотностью 400 г/м². Несмотря на различия химического состава и структуры в используемых натуральной и регенерируемой целлюлозах, разработанные подходы по карбонизации и графитации нетканых прекурсоров дают возможность достигать высокого выхода по углероду.

С помощью методов оптической и электронной микроскопии выявлены структурные особенности сформированного углеродного войлока и составляющих его волокон. Карбонизованные вискозные волокна после термической обработки продолжают играть роль армирующей фазы и обеспечивают механическую целостность материала за счет физической сетки с узлами фрикционной и дисперсионной природы.

Оценка надмолекулярной структуры графитированного войлока методами РСА и ПЭМ позволила определить межплоскостное расстояние d_{002} между углеродными слоями, оно равно 0.34 нм. Показано, что углеродный войлок представляет собой совокупность углеродных фаз с различной степенью упорядоченности от аморфного углерода до графита с преобладающей долей мета-антрацита. Химическая чистота полученных углеродных материалов находится на высоком уровне и превышает 99% для войлока, подвергнутого температурной обработке при 2400°C.

Полученные графитизированные нетканые полотна обладают прочностью, которая дает возможность дальнейшего использования таких материалов в качестве теплозащитных элементов различных конструкций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Общества с ограниченной ответственностью "Линум" в рамках Договора гранта 4409ГС1/72609 от 28.12.2021 и в рамках государственного задания ИНХС РАН, а также в рамках государственного задания Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" в части электронно-микроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fitzer E., Edie D.D., Johnson D.J.* // Carbon Fibers Filaments and Composites. 1st ed. / Ed. by J.L. Figueiredo, C.A. Bernardo, R.T.K. Baker, K.J. Huttering. New York: Springer, 1989. P. 582.
2. *Torokhov V.G., Chukov D.I., Tcherdyntsev V.V., Sherif G., Zadorozhnyy M.Y., Stepashkin A.A., Larin I.I., Medvedeva E.V.* // Polymers. 2022. V. 14. P. 2956.
3. *Kulichikhin V.G., Skvortsov I.Yu., Mironova M.I., Ozerin A.N., Kurkin T.S., Berkovich A.K., Frenkin E.I., Malkin A.Ya.* // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. № 4. P. 1099.
4. *Grishin D.F., Grishin I.D.* // Fibre Chem. 2019. V. 50. P. 514.
5. Пат. 2045472 Россия 1995.
6. Пат. 2256013 Россия. 2005.
7. *Daulbayev Ch., Kaidar B., Sultanov F., Bakbolat B., Smagulova G., Mansurov Z.* // South African J. Chem. Eng. 2021. V. 38. P. 9.
8. *Naslain R.* // Advanced Inorganic Fibers / Ed. by F.T. Wallenberger, R. Naslain, J.B. Macchesney, H.D. Ackler. Boston: Springer, 2000. P. 346.
9. *Ahn H., Yeo S.Y., Lee B.S.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 2863.
10. *Maksimov N.M., Toms R.V., Balashov M.S., Gervail'd A.Yu., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Kuzin M.S., Skvortsov I.Yu., Kulichikhin V.G., Chernikova E.V.* // Polymer Science. B. 2022. V. 64. № 5. P. 670.
11. *Makarov I.S., Golova L.K., Mironova M.V., Vinogradov M.I., Kulichikhin V.G.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 347. P. 012032.

12. Zaitsev A., Moisan S., Poncin-Epaillard F. // Cellulose. 2021. V. 28. P. 1973.
13. Lysenko V.A., Kriskovets M.V. // Fibre Chem. 2018. V. 50. P. 280.
14. Perepelkin K.E. // Fibre Chem. 2008. V. 40. № 1. P. 10.
15. Golova L.K., Makarov I.S., Matukhina E.V., Kuptsov S.A., Shambilova G.K., Kulichikhin V.G. // Polymer Science. A. 2008. V. 50. № 6. P. 665.
16. Nag S., Mitra J., Karmakar P.G. // Int. J. Agriculture, Environment and Biotechnol. 2015. V. 8. № 4. P. 805.
17. Kukin G.N., Soloviev L.N., Koblyakov L.I. Textile materials science (fibers and threads): Textbook for universities. 2nd ed. Moscow: Legprombytizdat, 1989. P. 352.
18. Golova L.K. // Ross. Khim. Zh. 2002. V. 46. № 1. P. 49.
19. Strunk P., Lindgren A., Eliasson B., Agnemo R. // Cellulose Chem. Technol. 2012. V. 46. № 9–10. P. 559.
20. Hernberg S., Tolonen M., Nurminen M. // Scandinavian J. Work, Environment & Health. 1976. V. 2. № 1. P. 27.
21. Gomez-Campos A., Vialle C., Rouilly A., Sablayrolles C., Hamelin L. // J. Clean. Prod. 2021. V. 281. P. 125177.
22. Пат. 2793403 Россия. 2023.
23. Wizon I., Robertson J.A. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1967. V. 19. P. 267.
24. Golova L.K., Makarov I.S., Bondarenko G.N., Mironova M.V., Berkovich A.K., Shandryuk G.A., Vinogradov M.I., Bermeshev M.V., Kulichikhin V.G. // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 2. P. 152.
25. Пат. 2258773 Россия. 2004.
26. Bai B.C., Im J.S., Lee Y.S. // Carbon lett. 2017. V. 23. P. 69.
27. Черненко Д.Н. Дис. ... канд. техн. наук. М.: НИИ-графит, 2015.
28. Пат. 2429316 Россия. 2010.
29. Пат. 2671709 Россия. 2017.
30. Пат. 2045472 Россия. 1995.
31. Пат. 2748551 Россия. 2021.
32. Fronczak M., Kowalik M., Bystrzejewski M. // Chemistry Select. 2018. V. 3. № 28. P. 8259.
33. Li H., Feng Y., Tang L., Yang F. // BioResources. 2021. V. 16. № 1. P. 1296.
34. Vukcevic M., Kalijadis A., Radisic M., Pejic B., Kostic M., Lausevic Z., Lausevic M. // Chem. Eng. J. 2012. V. 211–212. P. 224.
35. Li Ch., Sun M., Ji X., Han S., Wang X., Tian Y., Feng J. // J. Separ. Sci. 2019. V. 42. № 12. P. 2155.
36. Пат. 2779000 Россия. 2022.
37. ГОСТ 6840-78. “Метод определения содержания альфа-целлюлозы”.
38. ГОСТ 6841-77. “Целлюлоза. Метод определения смол и жиров”.
39. ГОСТ 25438-82. “Методы определения характеристической вязкости”.
40. ГОСТ 16932-93. “Целлюлоза. Определение содержания сухого вещества”.
41. Gindl W., Keckes J. // Polymer. 2005. V. 46. № 23. P. 10221.
42. Capart R., Khezami L., Burnhamb A.K. // Thermochim. Acta. 2004. V. 417. № 1. P. 79.
43. Mironova M., Makarov I., Golova L., Vinogradov M., Shandryuk G., Levin I. // Fibers. 2019. V. 7. P. 84.
44. Wu Ch., Wang Z., Huang J., Williams P.T. // Fuel. 2013. V. 106. P. 697.
45. Zimniewska M., Zbrowski A., Konczewicz W., Majcher A., Przybylski J., Matecki K., Wisniewski M., Kicinska-Jakubowska A., Mankowski J. // Fibres & Textiles in Eastern Europe. 2017. V. 25. № 3 (123). P. 26.
46. Пат. 2502836 Россия. 2013.
47. Cho S.Y., Yun Y.S., Jin H.J. // Macromol. Res. 2014. V. 22. № 7. P. 753.
48. Ergun S. // Carbon. 1968. V. 6. № 2. P. 141.
49. Franklin R.E. // Acta Crystallogr. 1951. V. 4. P. 253.
50. Seehra M.S., Pavlovic A.S. // Carbon. 1993. V. 31. № 4. P. 557.
51. Kwiecinska B., Suarez-Ruiz I., Paluszkievicz C., Rodrigues S. // Int. J. Coal Geol. 2010. V. 84. № 3–4. P. 206.
52. Kwiecinska B. // Prace Mineralogiczne. 1980. V. 67. P. 1.
53. ГОСТ 29104.1. “Ткани технические. Методы определения линейных размеров, линейной и поверхностной плотностей”.
54. ГОСТ 17818.4-90. “Графит. Метод определения зольности”.
55. ГОСТ Р ИСО 10119. “Волокно углеродное. Методы определения плотности”.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, СОРБЦИОННЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФИБРОИНА КОКОНОВ ШЕЛКОПРЯДА BOMBUX MORI И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ГЕМОСОРБЕНТ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2023 г. А. А. Сарымсаков^а, С. С. Ярматов^а, Х. Э. Юнусов^{а,*}

^аИнститут химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан
100128, Ташкент, ул. А. Кадыри 76, Узбекистан

*e-mail: haydar-yunusov@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 17.04.2023 г.

Принята к публикации 03.05.2023 г.

На основе фиброина, выделенного из коконов шелкопряда *Bombux mori*, получены полифункциональные гемосорбенты для детоксикации крови и сыворотки крови. Проведены их физико-химические и морфологические исследования, изучены сорбционные свойства. Показано, что полученные гемосорбенты имеют высокую сорбционную активность. По сорбционной активности гемосорбент на основе фиброина, обработанного ультразвуком и сверхвысокочастотным облучением, превосходит серийно выпускаемый “Научно-производственным предприятием Биотех-М” гемосорбент ВНИИТУ-1 в колонке для гемосорбции “Гемос[®]-КС”.

DOI: 10.31857/S230811202370044X, EDN: ZGJUWS

ВВЕДЕНИЕ

Гемосорбенты представляют собой отдельную группу медицинских препаратов и изделий, предназначенных для детоксикации крови, плазмы и лечения ряда социально значимых заболеваний [1]. Важными параметрами эффективности гемосорбентов являются их селективность и сорбционная активность [2].

Первыми сорбентами для детоксикации крови и ее сыворотки были материалы на основе активированного угля [3], способные удалять разнообразные токсичные молекулы-экзотоксины, цитокины, провоспалительные медиаторы, продукты бактериальной природы, возникающие при распаде клеток [4, 5]. В зависимости от размера, формы и объема пор угольные сорбенты проявляют сорбционную активность [6] по отношению к “среднемолекулярным” токсинам с молекулярной массой от 500 до 5000 и “высокомолекулярным” токсинам с молекулярной массой от 10×10^3 до 50×10^3 . К таким сорбентам относят и целый ряд полимерных селективных сорбентов, которые имеют низкую эффективность и специфичность, хотя и позволяют удалять достаточно широкий круг токсичных соединений [7]. В последние годы растет интерес к разработке селективных сорбентов, предназначенных для избирательного удаления токсинов определенной струк-

туры, включая токсичные метаболиты, без значительного воздействия на жизненно важные компоненты крови [8]. Они представляют собой синтетические и модифицированные природные материалы с иммобилизованными на их поверхности лигандами, обладающими высокой аффинностью к удаляемому соединению или сложной молекуле, в том числе бактериальным эндотоксинам — липополисахаридам [9].

Использование органических полимеров в качестве сорбентов, открывает широкие возможности их химической модификации с целью придания селективности и других требуемых свойств [10]. Сорбенты, предназначенные для экстракорпоральной детоксикации крови и ее сыворотки, должны удовлетворять двум основным требованиям. Во-первых, они должны эффективно выводить вредные вещества из крови или плазмы; во-вторых, они не должны травмировать форменные элементы крови и быть гемосовместимыми [11].

Селективные полимерные медицинские сорбенты, используемые для экстракорпоральной детоксикации крови, получают из сшитых синтетических и природных полимеров с полифункциональными группами [12, 13]. К селективным могут быть отнесены сорбенты с доказанной способностью удалять определенные токсины из крови. Удаление токсинов основано на высоко-

специфичных аффинных взаимодействиях между специфическим лигандом, например антителом, и удаляемой молекулой токсина, а также на менее специфичных, но достаточно разнообразных физико-химических взаимодействиях, называемых “полуселективная сорбция”. Сравнение различных плазмо- и гемосорбентов, предназначенных для удаления токсинов из крови, позволяет сделать вывод о том, что наиболее целесообразным является использование в качестве лигандов антител, так как это способствует повышению селективности, биосовместимости и стабильности сорбционной системы [14, 15].

Натуральный шелк представляет собой органотропный природный нетоксичный полифункциональный полимер, который применяется в хирургической практике в качестве шовной нити [16].

Цель настоящей работы – выявление условий выделения фиброина шелка из коконов шелкопряда *Bombyx mori*, создание на его основе гемосорбента для детоксикации крови и сыворотки крови, а также определение его физико-химических, морфологических и сорбционных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследований служили некондиционные коконы *Bombyx mori*, производимые Обществом с ограниченной ответственностью “Inter Silk Pro” (Узбекистан). Основные используемые реактивы были приобретены у фирмы “Sigma Aldrich”. К ним относятся спирт этиловый (96.0%, кат. № 1.59010), бензол (99.9%, кат. № 270790), витамин B₁₂, C₆₃H₈₈CON₁₄O₁₄P (кат. № V6629, 98.0%), литий хлорид (кат. № 203637, 98.0%) и диметилформамид (кат. № 227056, 99.8%).

Очистку коконов *Bombyx mori* от жировосковых и неорганических примесей осуществляли по методике [17]. Минеральные примеси удаляли из шелковых отходов с помощью водного раствора этанола (70 об. %). Промывку проводили при комнатной температуре до полного удаления примесей. Наличие ионов Cl[–] в фильтрате контролировали качественной реакцией с AgNO₃. Степень чистоты продукта определяли по ГОСТ 5556-81.

С целью получения чистого фиброина шелковые нити подвергали гидролизу в водной среде при температуре 110°C и давлении 0.143 МПа в течение 24 ч [18]. Выход чистого фиброина составил 70.2 мас. %. Степень чистоты фиброина оценивали по отсутствию водорастворимого серицина в гидролизате.

Морфологические характеристики поверхности фиброина и гемосорбента на его основе изу-

чали на сканирующем электронном микроскопе “SEM-EVOMA 10” (Германия).

Для повышения сорбционной активности полученного фиброина его повторно гидролизовали в среде чистой воды при температуре в диапазоне 130–230°C и давлении 0.145–0.60 МПа с последующим ультразвуковым диспергированием в течение 1–15 мин и сверхвысокочастотным облучением в течение 1–15 мин. Ультразвуковое диспергирование осуществляли на приборе “УЗДН-1 У-4,2” (Россия), сверхвысокочастотное облучение – на СВЧ-установке “УОМО-Т150” (Россия). Далее продукт промывали водой и подвергали лиофильной сушке при температуре –50°C на установке “ВК-FD 10” (Германия).

Молекулярную массу фиброина оценивали вискозиметрически [19] и электрофоретически [20]. Для определения молекулярной массы вискозиметрическим методом готовили 0.5%-ный раствор фиброина в 2.5 М растворе LiCl в ДМФА. Характеристическую вязкость раствора $[\eta]$ измеряли в вискозиметре Уббелюде при 25°C. Молекулярную массу M фиброина рассчитывали по формуле Марка–Куна–Хаувинка

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1)$$

Соответствующие условиям эксперимента коэффициенты K и α имели следующие значения: $\alpha = 0.91$, $K = 1.23 \times 10^{-3}$ [19].

Для определения молекулярной массы электрофоретическим методом к 130 мг отмытого шелка добавляли раствор, содержащий 389 мг CaCl₂, 388 мкл C₂H₅ОН и 544 мкл Н₂О на 1 мл раствора. Смесь нагревали 5 ч на водяной бане до полного растворения шелка. Полученный раствор центрифугировали в течение 7 мин при центробежном ускорении 12100 g. Супернатант диализовали против 500 мл бидистиллированной воды; процесс проводили в пять смен по 30 мин. Раствор фиброина после диализа повторно центрифугировали еще 7 мин при ускорении 12100 g. Концентрацию фиброина находили спектрофотометрически при длине волны 280 нм, молярный коэффициент экстинкции принимали равным 473480 М^{–1} см^{–1}, что соответствует теоретически рассчитанному по аминокислотной последовательности коэффициенту экстинкции тяжелой цепи фиброина шелка (номер P05790 в базе данных UniProt) [21].

Сорбционные свойства по отношению к витамину B₁₂ [22] изучали в статических и динамических условиях при 37°C. Сорбцию веществ на образцах сорбента в зависимости от времени контакта изучали следующим образом: к навеске образца чистого фиброина и гемосорбента на его основе 1.0000 ± 0.0002 г добавляли 25 мл раствора витамина B₁₂ с концентрацией 0.50 ± 0.02 мг/мл и измеряли количество сорбата в растворе по исте-

чении 60 мин. Концентрацию веществ в растворе определяли до и после проведения сорбции при соответствующей длине волны. Длина волны для раствора витамина B₁₂ составляла 360 нм, толщина кюветы — 10 мм.

Статическую обменную емкость сорбента E (мг/г) рассчитывали по формуле

$$E = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}, \quad (2)$$

где C_0 и C_e — начальная и равновесная концентрации раствора, мг/л; V — объем раствора, л; m — количество сорбента, г.

Зависимость сорбции веществ-маркеров от их концентрации в растворе изучали при установленном времени равновесия. К навеске образца сорбента 1.0000 ± 0.0002 г добавляли 25 мл раствора витамина B₁₂ с концентрацией от 0.004 до 0.50 ± 0.02 мг/мл и измеряли количество сорбата. Концентрацию веществ в растворе определяли спектрофотометрически до и после проведения сорбции при длине волны 360 нм и толщине кюветы 10 мм. Рассчитывали значения статической обменной емкости и строили зависимость сорбции веществ-маркеров от их концентрации в растворе. Для определения рабочего диапазона концентраций растворов сорбатов, в которых сохраняется линейная зависимость между концентрацией раствора и оптической плотностью, был построен градуировочный график. Для раствора витамина B₁₂ градуировочная зависимость является линейной и в интервале концентраций 0.010–0.500 мг/мл описывается уравнением

$$y = 20.552x - 0.0705 \quad (3)$$

Сорбционную активность гемосорбента по отношению к сыворотке крови оценивали по методике [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью предварительной очистки от минеральных и жирно-восковых примесей коконы шелкопряда *Bombyx mori* промывали полярным растворителем этиловым спиртом и неполярным растворителем бензолом. На первом этапе коконы шелкопряда трехкратно промывали этиловым спиртом при модуле 1 : 10 и температуре 30–50°C в течение 25 мин, на втором этапе аналогично промывали бензолом. Степень чистоты коконов шелкопряда определяли по ГОСТ 5556-81, результаты определения степени чистоты представлены табл. 1. Как видно, с повышением температуры и продолжительности последовательной промывки коконов шелкопряда этиловым спиртом и бензолом увеличивается степень чистоты продукта. При доведении температуры среды до 50°C и продолжительности промывки до 60 мин степень чистоты достигает 99.9%.

Таблица 1. Влияние температуры и продолжительности последовательной промывки коконов шелкопряда *Bombyx mori* этиловым спиртом и бензолом на степень чистоты продукта

Температура, °C	Время, мин	Степень чистоты продукта, %
30	30	97.1
	60	97.7
	120	97.9
40	30	97.6
	60	98.4
	120	98.8
50	30	98.3
	60	99.9
	120	99.9

Результаты элементного анализа волокон коконов шелкопряда *Bombyx mori*, освобожденных от жировосковых и минеральных примесей, свидетельствуют о наличии углерода, кислорода, азота и отсутствии минеральных примесей. Полученные данные представлены на рис. 1. Степень чистоты фиброина определена посредством установления его элементного состава на энергодисперсионном элементном анализаторе “Aztec Energy Advanced X-act SDD” (“Oxford Instrument”).

Исследовано влияние времени гидролиза на физико-химические и сорбционные свойства гидролизованного фиброина (табл. 2). Из табл. 2 следует, что с увеличением времени гидролиза до 5 мин выход фиброина уменьшается до 92.5%, а объем микро- и мезопор возрастает до 0.123×10^{-3} и 0.006×10^{-3} м³/кг соответственно, что объясняется вымыванием серицина из структуры волокон коконов. При увеличении времени гидролиза до 20 мин выход фиброина понижается до 88.1%. При этом объем микро- и мезопор уменьшается до 0.103×10^{-3} и 0.003×10^{-3} м³/кг соответственно, что, видимо, объясняется сужением микро- и мезопор за счет уплотнения структуры гидролизованных волокон коконов.

Результаты исследований на сканирующем электронном микроскопе представлены на рис. 2. Как видно, поверхность исходных волокон фиброина шелка ровная и не имеет морфологических изменений. После гидролиза волокон фиброина шелка в водной среде в течение 5 мин при температуре 130°C в них обнаружены микропоры (рис. 2б), формируемые за счет “взрывного” удаления паров сорбированной воды при СВЧ-облучении. Таким образом, электронно-микроскопический анализ шелковых нитей показывает, что за счет удаления серицина при обработке нитей в водной среде в течение 5 мин при 130°C и давле-

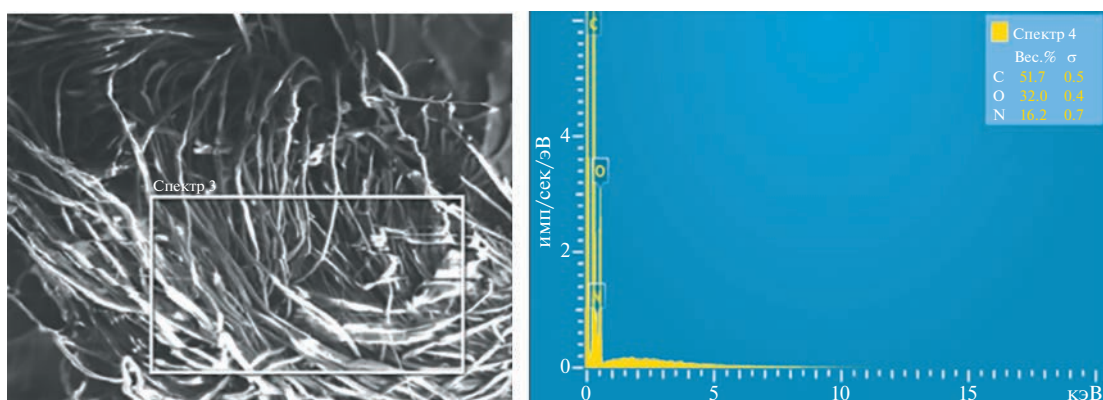


Рис. 1. Результаты элементного анализа коконов шелкопряда *Bombyx mori*, очищенных от минеральных и жировосковых примесей. На микрофотографии слева прямоугольником выделена анализируемая область. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

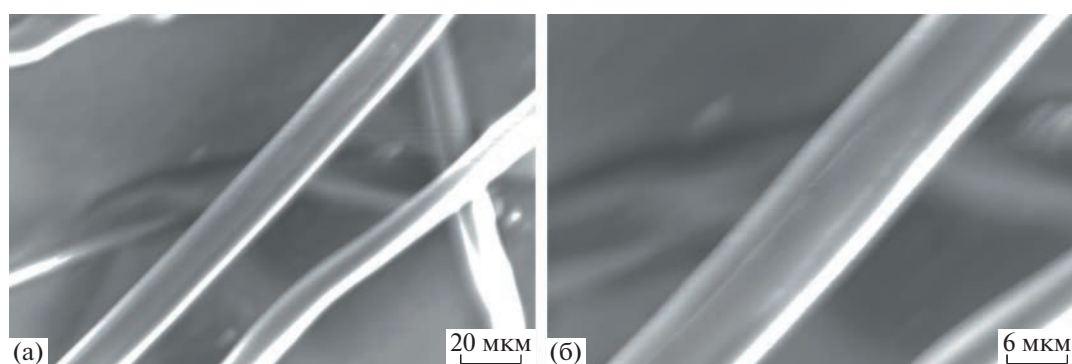


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки волокна фиброина до (а) и после гидролиза (б).

нии 0.145 МПа на поверхности волокон фиброина появляются полости (рис. 2).

Состав гидролизата гидролизованного фиброина исследовали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [23]. На основании данных хроматографии был сделан вывод о том, что в процессе гидролиза фиброина образуются водорастворимые олигопептиды и свободные

аминокислоты, а молекулярная масса гидролизованного фиброина уменьшается с 340×10^3 до 280×10^3 . Такой фиброин не может быть использован в качестве сорбента, поскольку его сорбционная активность составляет 3.6 мг/г и не соответствует требованиям, предъявляемым к промышленным гемосорбентам.

Таблица 2. Зависимость сорбции витамина B_{12} от условий гидролиза коконов шелкопряда *Bombyx mori*

Время гидролиза, мин	Потеря массы после гидролиза, %	Выход фиброина	Концентрация сорбированного витамина B_{12} , мг/л	Количество сорбированного витамина B_{12} , %	Объем пор, $W_0 \times 10^3$, м ³ /кг		
					микропоры	мезопоры	объем насыщения
—	—	100	78.1	43.4	0.117	0.004	0.026
3	6.1	93.9	82.1	45.6	0.118	0.005	0.027
5	7.5	92.5	85.0	47.2	0.123	0.006	0.029
10	9.7	90.3	89.1	49.5	0.112	0.005	0.028
20	11.9	88.1	97.0	53.9	0.103	0.003	0.026

Примечание. Исходная концентрация витамина B_{12} 180 мг/мл, температура 130°C.

Таблица 3. Зависимость сорбции витамина В₁₂ от времени УЗ-диспергирования гидролизованного фиброина

Время УЗ-диспергирования, мин	Потеря массы сорбента после УЗ-диспергирования, %	Концентрация сорбированного витамина В ₁₂ , мг/л	Количество сорбированного витамина В ₁₂ , %	Объем пор, $W_0 \times 10^3$, м ³ /кг		
				микропоры	мезопоры	объем насыщения
1	6.0	127.9	71.1	0.117	0.004	0.026
3	6.1	129.5	71.9	0.118	0.005	0.027
5	7.5	136.9	76.1	0.123	0.006	0.029
10	9.7	126.9	70.5	0.112	0.005	0.028
20	11.9	124.0	68.9	0.103	0.003	0.026

Примечание. Исходная концентрация витамина В₁₂ 180 мг/мл.

Для увеличения сорбционной активности фиброина, проведены исследования возможности увеличения объема и размеров пор методом ультразвукового диспергирования в процессе гидролиза в водной среде. Результаты исследований представлены в табл. 3. Видно, что в зависимости от времени ультразвукового воздействия в процессе диспергирования гидролизованного фиброина меняется суммарный объем пор и выход продукта. С увеличением времени диспергирования сорбционная активность по отношению к витамину В₁₂ снижается. Данный факт, по-видимому, объясняется закрытием части пор, образованных в процессе диспергирования фиброина, в результате вымывания аморфных фрагментов и равномерного расположения кристаллических фрагментов фиброина. При электронно-микроскопическом анализе гемосорбента, полученного путем гидролиза и модификации воздействием ультразвукового диспергирования в водной среде при высокой температуре и давлении, обнаружено утолщение фиброиновых волокон (рис. 3б).

При СВЧ-облучении диспергированных ультразвуком образцов фиброина молекулы воды,

содержащиеся внутри волокон, переходят в состояние пара, и вследствие “разрыва” структуры волокон образуются поры. В этих порах за счет гидролиза боковых цепей макромолекул фиброина формируются функциональные карбоксильные группы и аминогруппы в свободном состоянии [24].

Путем модификации гидролизованного фиброина ультразвуковым диспергированием и СВЧ-облучением были получены волокнистые полифункциональные гемосорбенты с высокими сорбционными характеристиками. Результаты представлены в табл. 4. Установлено, что СВЧ-облучение набухшего фиброина способствует увеличению объема пор в 4 раза из-за “взрывного” удаления воды из структуры элементарных волокон фиброина. Гемосорбент, представляющий собой модифицированный под воздействием УЗ-диспергирования и СВЧ-облучения гидролизованный фиброин, в модельных системах сорбирует до 95% витамина В₁₂.

На основании результатов электронно-микроскопического анализа шелковых нитей сделано заключение, что за счет удаления серицина при

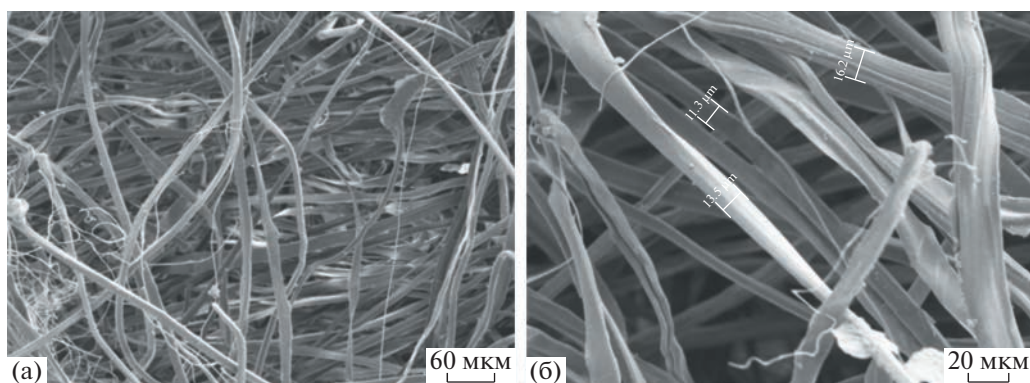


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки модифицированного с помощью воздействия ультразвука фиброина при разном увеличении: а — волокна фиброина после воздействия УЗ-диспергирования, б — элементарные волокна фиброина.

Таблица 4. Зависимость сорбции витамина В₁₂ от условий УЗ-диспергирования и СВЧ-облучения

Время УЗ-диспергирования и СВЧ-облучения, мин	Потеря массы сорбента, %	Концентрация витамина В ₁₂ после сорбции, мг/л	Концентрация сорбированного витамина В ₁₂ , мг/л	Количество сорбированного витамина В ₁₂ , %	Состояние гидролизованного фиброина
1	7.8	41.4	138.6	77.0	Волокно
3	8.2	37.8	142.2	79.0	«
5	10.6	31.5	148.5	82.5	«
10	15.8	14.4	165.6	92.0	«
20	35.6	9.0	171.0	95.0	Частично волокно
30	—	—	—	—	Порошок

Примечание. Сверхвысокочастотное облучение 2450 МГц и мощность 800 Вт, исходная концентрация витамина В₁₂ 180 мг/мл., прочерк — не определяли, поскольку фиброин в виде порошка не может быть использован в качестве гемосорбента.

обработке нитей в водной среде при высокой температуре и давлении на поверхности волокон фиброина появляются полости (рис. 4а). При воздействии СВЧ-облучения в водной среде при высокой температуре возникают поры в результате “взрывного” удаления паров сорбированной воды (рис. 4б).

Молекулярная масса гемосорбента на основе повторно гидролизованного и модифицированного фиброина была определена вискозиметрическим методом. Установлено, что в процессе модификации молекулярная масса фиброина уменьшается с 350×10^3 до 210×10^3 .

Далее методом электрофореза исследовали 0.1%-ный водный раствор волокнистого полифункционального гемосорбента [25]. Результаты исследования представлены в табл. 5. Как видно, гемосорбент на основе гидролизованного фиброина, полученный при воздействии физических факторов, состоит из фракций фиброина с раз-

личной молекулярной массой. Среднемассовая молекулярная масса гемосорбента (210×10^3) близка к молекулярной массе, определенной вискозиметрическим методом.

Нами разработана специальная колонка с фильтром для гемосорбции крови. На основании результатов проведенных исследований найдены оптимальные условия наполнения колонки гемосорбентом: диаметр колонки 30 мм, высота наполнения колонки 350 мм, плотность упаковки сорбента в колонке 0.4 г/см³. При таких условиях наполнения колонки эффективность сорбции витамина В₁₂ составила 95%. Полученный гемосорбент на основе фиброина шелка подвергнут медико-биологическим испытаниям. Результаты исследований сорбционной активности гемосорбента при очистке сыворотки крови приведены в табл. 6.

Сорбционные свойства гемосорбента на основе фиброина, полученного ультразвуковым диспер-

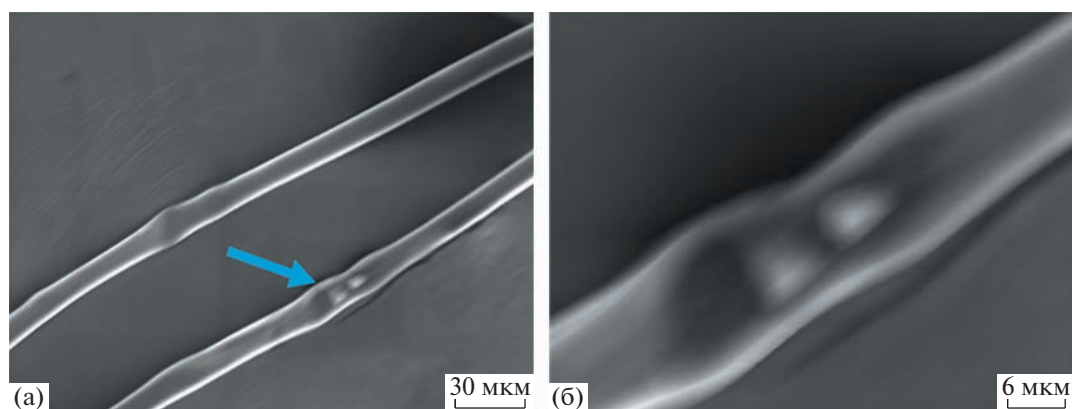


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки гемосорбента после воздействия СВЧ-облучения при разном увеличении: а — волокна фиброина после воздействия СВЧ-облучения, б — элементарное волокно фиброина с микропорами. Стрелкой показаны микропоры.

Таблица 5. Молекулярные массы фракций фиброина, определенные методом электрофореза

$M \times 10^{-3}$	
маркер	гемосорбент
20	—
25	—
30	—
40	—
50	—
60	—
80	—
100	105
120	—
160	162
220	220
270	290
320	320
350	350

гированием с последующим СВЧ-облучением, сравнивали с промышленным угольным гемосорбентом ВНИИТУ-1 в колонке для гемосорбции

“Гемос®-КС” (НПП “Биотех-М”). Результаты представлены в табл. 7, из которой следует, что полученный в оптимальных условиях гемосорбент на основе гидролизованного в замкнутой водной среде фиброина шелка имеет большую сорбционную активность по сравнению с промышленным угольным сорбентом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненных исследований разработана методика очистки натуральных шелковых волокон от жировосковых примесей и неорганических соединений путем последовательной обработки волокон полярными и неполярными органическими растворителями. Путем гидролиза очищенных образцов натурального шелка в замкнутой водной среде получены образцы серицина и фиброина высокой степени чистоты. Химическими и физико-химическими методами доказано образование микро- и мезопор в результате гидролиза фиброина с последующим ультразвуковым диспергированием и обработкой сверхвысокочастотным излучением. Установлено увеличение сорбционной активности в ряду фиброин—гидролизированный фиброин—модифицированный фиброин, что объясняется изменением физической структуры фиброина и содержания в нем реакционно активных функциональ-

Таблица 6. Определение сорбционной активности гемосорбента в сыворотке крови

Сорбат	Единица измерения	Количество сорбата в сыворотке	
		до сорбции	после сорбции
Глюкоза	ммоль/л	6.5	1.7
Мочевина	ммоль/л	9.6	2.3
Креатинин	мкмоль/л	209.0	53.0
Амилаза	ЕД*	70.0	18.0
Холестерин	ммоль/л	4.3	1.1
Общий белок	г/л	65.0	17.5
АСТ	ЕД*	80.0	23.0
АЛТ	ЕД*	88.0	25.0
Общий билирубин	мкмоль/л	18.0	4.5

* Единица действия.

Таблица 7. Сравнение сорбционной активности гемосорбента, полученного из фиброина шелка, и промышленного угольного гемосорбента ВНИИТУ-1 в колонке для гемосорбции “Гемос®-КС” (“Научно-производственное предприятие “Биотех-М”)

Гемосорбент	Емкость, мг/г		
	креатинин	витамин В ₁₂	билирубин
ВНИИТУ-1 в колонке “Гемос®-КС”	27.12	6.06	0.16
На основе фиброина шелка	78.0	6.60	4.05

ных групп. Показано, что по сорбционным свойствам гемосорбент на основе фиброина не уступает промышленному угольному гемосорбенту ВНИИТУ-1 в колонке для гемосорбции “Гемос®-КС” (НПП “Биотех-М”).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы научно-исследовательских работ Института химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан на 2020–2024 годы “Фундаментальные аспекты создания наноструктурных полимерных форм лекарственных средств и изделий медицинского назначения – будущее наночастиц в организме”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Qingsi L.I., Lei Zhang.* // CIESC J.2020. V. 71(S2). P. 17.
2. *Морозов А.С., Бессонов И.В., Нуржидина А.В., Писарев В.М.* // Gen. Reanimatol. 2016. V. 12. № 6. С. 85.
3. *Санкова А.О., Царькова Т.Г., Горончаровская И.В.* // Успехи в химии и хим. технологии. 2017. Т. 31. № 6. С. 18.
4. *Якубцевич Р.Э., Белявский Н.В.* // Журн. Гродненского гос. мед. ун-та. 2021. Т. 19. № 1. С. 13.
5. *Мохова Е.К., Пальчикова В.В., Соколова Е.А., Гордиенко М.Г.* // Успехи в химии и хим. технологии. 2020. Т. 34. № 11. С. 7.
6. *Веприкова Е.В., Иванов И.П., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н.* // Химия растит. сырья. 2019. № 2. С. 329.
7. *Valuev I.L., Vanchugova L.V., Obydenнова I.V., Valuev L.I.* // Polymer Science B. 2022. V. 64. № 3. P. 354.
8. *Ash S.R.* // Adv. Ren. Replace Ther. 2002. V. 9. № 1. P. 14.
9. *Ronco C.* // Blood Purif. 2014. V. 37. № 1. P. 6.
10. *Kulagina G.S., Chalykh A.E., Gerasimov V.K., Chalykh K.A., Puryaeva T.P.* // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 4. P. 425.
11. *Winchester J.F., Salsberg J.A.* // Minerva Urol. Nefrol. 2004. V. 56. № 3. P. 218.
12. *Павлова Л.А., Пастухов А.В., Копицына М.Н., Морозов А.С., Бессонов И.В., Смирнова С.Е., Багнюкова Д.А., Даванкова В.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2017. № 10. С. 1894.
13. *Валуев И.Л., Валуев Л.И., Ванчугова Л.В., Обыденнова И.В.* // Прикл. биохим. микробиол. 2019. Т. 55. № 1. С. 35.
14. *Анисимова Н.Ю., Киселевский М.В., Громова Е.Г., Кузнецова Л.С.* // Медицинский алфавит. Неотложная медицина. 2011. Т. 1. № 18. С. 29.
15. *Морозов А.С., Копицына М.Н., Бессонов И.В., Карелина Н.В., Нуржидина А.В., Саркисов И.Ю., Павлова Л.А., Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Даванков В.А.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 12. С. 1876.
16. *Бонцевич Д.Н.* // Проблемы здоровья и экологии. 2005. № 3. С. 44.
17. *Eschanov K.O., Baltaeva M.* // JOTCSA. 2022. V. 9. № 1. P. 115.
18. *Рашидова С.Ш., Сарымсаков А.А., Ярматов С.С., Балтаева М.М.* Пат. IAP 06273 РУз. 2020.
19. *Холмунинов А.А.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Ташкент: ИХФП АН РУз, 2008.
20. *Wöltje M., Kölbel A., Aibibu D., Cherif C.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 19. P. 10565.
21. *Сафонова Л.А., Боброва М.М., Агапова О.И., Архипова А.Ю., Гончаренко А.В., Агапов И.И.* // Вестн. трансплант. и искусств. орг. 2016. Т. 18. № 3. С. 74.
22. *Lupaşcu T., Petuhov O., Timbaliuc N., Cibotaru S., Rotaru A.* // Molecules. 2020. V. 25. № 13. P. 5.
23. *Cohen S.A., Strydom D.J.* // Analyt. Biochem. 1988. V. 174. № 1. P. 5.
24. *Сарымсаков А.А., Ярматов С.С., Юнусов Х.Э.* // Журн. прикл. химии. 2022. Т. 95. № 7. С. 894.
25. *Остерман Л.А.* Методы исследования белков и нуклеиновых кислот: электрофорез и ультрацентрифугирование (практическое пособие). М.: Наука, 1981.

УДК 541.64:537.3

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИПИРРОЛА ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

© 2023 г. Н. А. Завражных^а, И. Ю. Сапурина^{б,*}, М. А. Шишов^{б,а},
Е. М. Иванькова^{б,а}, В. П. Орлов^с, В. Е. Юдин^{б,а}

^аСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29, Россия

^бИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр, 31, Россия

^сВоенно-медицинская академия имени С.М. Кирова Министерства обороны Российской Федерации
194044 Санкт-Петербург, ул. Академика Лебедева, 6А, Россия

*e-mail: sapurina@mail.ru

Поступила в редакцию 29.03.2023 г.

После доработки 05.05.2023 г.

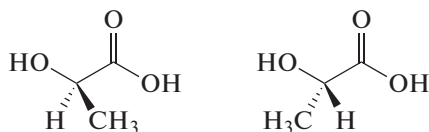
Принята к публикации 15.05.2023 г.

Электропроводящие матрицы для тканевой инженерии разной формы получены на основе двух биосовместимых полимеров: полилактида и полипиррола. Основой композиционных матриц являются пористые, проницаемые пленки или трубки из полилактида, полученные методом электроформования. На развитую поверхность матриц, состоящих из хаотически переплетенных волокон микронной толщины, нанесен слой электропроводящего полипиррола. Исследована структура тканевых инженерных матриц, их механические, окислительно-восстановительные и электропроводящие свойства. Установлено, что тканевые матрицы стабильны в процессах электростимуляции при долговременной подаче циклических потенциалов.

DOI: 10.31857/S2308112023700529, EDN: MKYSNZ

ВВЕДЕНИЕ

Полилактид (PLA) — алифатический полиэфир, полимерные цепи которого могут существовать в трех стереохимических формах в зависимости от структуры, образующих полимер мономерных звеньев



Это поли(L-лактид) (PLA), поли(D-лактид) (PDLA) или рацемический продукт, состоящий из смеси звеньев L и D — поли(DL-лактид) (PDLA) [1, 2]. Полилактид относится к классу алифатических полиэфиров, структура повторяющихся мономерных звеньев PLA будет представлена ниже. Сырьем для получения молочной кислоты как прекурсора синтеза PLA служит в основном возобновляемая биомасса. Ее получают путем бактериальной ферментации кукурузы, картофеля, свеклы, сахарного тростника и отходов сельскохозяйственной продукции [3]. Возможен также химический синтез молочной кислоты, но он ис-

пользуется реже. Выбор микроорганизма для ферментации позволяет получить мономеры (D-LA) и (L-LA), тогда как в ходе химического синтеза получают только рацемическую смесь изомеров молочной кислоты [2, 4].

Синтез PLA может идти путем поликонденсации молочной кислоты за счет наличия в мономере как гидроксильной, так и карбоксильной групп. Однако продукты поликонденсации отличаются низкой ММ $(3-7) \times 10^3$, и не всегда обладают требуемыми свойствами. Использование высоко очищенного LA и катализа позволяет повысить выход продукта и его ММ до десятка тысяч, тем не менее, стереорегулярных полимеров и высокомолекулярных полимеров с удовлетворительными механическими свойствами поликонденсацией получить не удастся. Наиболее распространенным методом синтеза высокомолекулярного PLA является полимеризация циклического димера молочной кислоты с раскрытием его цикла. Таким путем можно получить PLA с молекулярной массой не только десятки, но и сотни тысяч, а также стереорегулярные полимеры [2, 5].

Свойства PLA критическим образом зависят от способа получения полимера [6]. Структура полимера и его ММ определяют степень кристалличности PLA, его растворимость, термостойкость, механические свойства и т.д. Так, P_LLA представляет собой кристаллический, а в ряде случаев стереорегулярный полимер, а P_{DL}LA является аморфным. В связи с этим P_LLA имеет более компактную и плотную структуру, лучшие механические свойства и меньшую растворимость, чем P_{DL}LA с одинаковой молекулярной массой. С увеличением ММ механические свойства материала также улучшаются, растет температура плавления, а растворимость падает [5, 7].

Наиболее важные свойства PLA — биосовместимость и способность полимера к полной биодеградации без выделения токсичных продуктов. Дegradация происходит путем гидролиза сложноэфирных связей и приводит к снижению ММ вплоть до превращения продуктов в воду и углекислый газ. Скорость гидролиза зависит и от характеристик PLA, и от внешних условий: температуры, pH, ионной силы раствора и т.д., биодеградация ускоряется также под действием микроорганизмов и фермента [2].

По причине биодеградируемости PLA и его сополимеры, как и другие представители класса полилактидов, позиционируются как “зеленые” заменители синтетических полимеров, получаемых из нефтехимического сырья. Поскольку механические свойства высокомолекулярного PLA сопоставимы с такими широко применяемыми пластиками, как ПС и ПЭТФ, ожидается их широкое использование в качестве упаковочных материалов и разлагаемого текстиля [8]. Другим не менее важным направлением применения PLA является биомедицина [9]. Здесь PLA применяется для выделения из фармацевтического сырья таких препаратов, как инсулин и гормоны роста, а также для целевой доставки лекарств непосредственно в кровеносную систему. Материалы на основе PLA успешно используются в ортопедии в качестве штифтов, винтов, нитей, скрепляющих связки и костную ткань. После установки искусственный винт постепенно деградирует, замещается собственной тканью реципиента, и повторной операции по его изъятию не требуется. Коммерчески доступные ортопедические материалы на основе PLA выпускаются фирмами “BioScerw”, “PHUSILINE”, “SYSORB”, “BIOFIX” и “PL-FIX”.

PLA незаменим для развития тканевой инженерии — направления, занимающегося регенерацией собственных клеточных тканей организма, позволяющего обойти проблемы несовместимости [10]. PLA выполняет функцию матрицы с соответствующими механическими и поверхностными характеристиками, куда *in vitro* высажива-

ют клетки реципиента и формируют “зародыш” органа/ткани, который после созревания имплантируют в организм. Здесь происходит процесс регенерации тканей: формируются кровеносные сосуды, питающие имплант, он растет, образуя единое целое с организмом, а матрица PLA в конечном итоге деградирует [11]. К матрицам для тканевой инженерии предъявляются жесткие требования по биосовместимости, тромбогенности, иммуногенности и контролируемой скорости биодеградации. Носитель клеточного материала должен обладать большой удельной поверхностью и пористостью. В то же время матрице необходимо иметь достаточную механическую и химическую стабильность [7, 12, 13].

Для ускорения созревания “зародыша” в матрицу могут вводиться так называемые факторы роста, а также проводиться процедуры стимуляции роста клеток. Многие виды клеточных тканей электроактивны — это не только нейроны и клетки сердечной мышцы, но и кожа, мышцы, костная ткань. Установлено, что воздействие на клетки слабых электрических полей оказывает влияние на фундаментальные аспекты их жизнедеятельности: ускоряются процессы сорбции клеток на матрицу, улучшается их пролиферация и рост [14]. Под воздействием электростимуляции меняются также дифференцированные приоритеты клеток [15]. Однако для осуществления электростимуляции необходимо, чтобы тканевая матрица имела достаточный уровень электропроводности, которым PLA как диэлектрик не обладает.

В настоящее время важную роль при создании электропроводящих инженерных матриц играют электропроводящие полимеры: полианилин, полипиррол, политиофен (его производное PEDOT) [16]. Многочисленные эксперименты на различных клеточных линиях показали биосовместимость полимеров и возможность использовать их как *in vitro*, так и *in vivo*. Полимеры имеют достаточно высокую проводимость в физиологических условиях, причем сочетают, как электронный, так и ионный тип проводимости, что чрезвычайно важно для преобразования электронных токов внешнего источника в ионные токи живых тканей [17, 18]. Электропроводящие полимеры редокс-активны, что позволяет сглаживать скачки напряжения на матрице и предотвращает губительное для клеток “высоковольтное” (более 1.23 В) воздействие, приводящее к образованию токсичных свободных радикалов. Наконец, появляются сообщения о биодеградируемости композитов полисахаридов, включающих электропроводящие полимеры, что делает возможным использование таких материалов для *in vivo* тканевой инженерии [16, 19].

Композиционные материалы поликапролактама и PLA с электропроводящими полимерами получают в виде порошков, сплошных пленок, а также в виде электроформованных матриц. Методы совмещения полимеров различны. Применяют растворные методы смешения, графт-сополимеризации, а также химический и электрохимический гетерофазный синтез. Полученные в настоящий момент материалы PLA с полипирролом (PPy) значительно различаются по составу, структуре и форме, методы получения композитов также разные, поэтому их трудно сравнивать [16, 18, 20].

Настоящая работа посвящена получению электропроводящих тканеинженерных матриц на основе PLA и электропроводящего полимера полипиррола. Методом электроформования изготовлены разные по форме пленочные и трубчатые матрицы, сформированные из волокон PLA. Далее на поверхность волокон методом гетерофазного синтеза нанесен нанослой электропроводящего PPy. Изучены состав и структура материалов, их механические, окислительно-восстановительные и электропроводящие свойства. Показана стабильность полученных тканевых матриц в процессах электростимуляции при долговременной подаче циклических потенциалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для получения пористых матриц применяли полилактид L-формы марки Purasorb PL10 (“Corbion Purac”, Нидерланды) с $M = 90 \times 10^3$. PLA использовали в виде 16 мас.% раствора в дихлорметане. Дихлорметан имел квалификацию х.ч. и был произведен Обществом с ограниченной ответственностью “Компонент-Реактив” (Россия).

Электроформованные матрицы PLA

Пористые матрицы на основе микро- и нановолокон получали методом электроформования на лабораторной установке “Nanon-01A” (MECC Co., Япония). Раствор полимера подавали через электрод-фильеру диаметром 1.2×10^{-3} м со скоростью 0.5–1.0 мл/ч в электрическое поле высокого напряжения (25–28 кВ). Расстояние между электрод-фильерой и приемным электродом составляло 150 мм. Трубчатые образцы получали осаждением волокон на вращающийся приемный электрод в виде цилиндрического металлического стержня диаметром 1.2 мм. Частота вращения стержня составляла 2500 об/мин. Пленочные образцы изготавливали путем осаждения волокон на плоский коллектор. После электроформования образцы подвергали термической

обработке при температуре 85°C в изотермическом режиме, время выдержки 1 ч.

Модификация матриц PPy

Гетерофазный синтез PPy на поверхности матриц PLA осуществляли методом окислительной полимеризации пиррола. В качестве окислителя использовали соль трехвалентного железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1М). Реакцию проводили в подкисленной (HCl 1М) водной среде при комнатной температуре, погружая матрицы PLA в реакционный состав и выдерживая их до окончания осаждения PPy на поверхность материалов. По окончании синтеза материалы тщательно промывали водой и этанолом, затем высушивали при комнатной температуре до постоянного веса.

Исследование материалов

Структуру полученных матриц изучали методом СЭМ в режиме регистрации вторичных электронов (Supra 55VP, “CarlZeiss”, Германия) с предварительным нанесением платинового проводящего слоя на непроводящие образцы PLA.

Механические свойства

Деформационно-прочностные характеристики материалов исследовали с помощью универсальной испытательной машины “Instron 5943” (“Instron”, Великобритания). Образцы длиной 20 мм растягивали до их разрушения с помощью плоских пневматических и канговых зажимов со скоростью 10 мм/мин. Регистрировали зависимость механического напряжения от деформации при растяжении, вычисляли модуль упругости, предел прочности на растяжении и удлинение при разрыве.

Оценка электропроводности

Поверхностное сопротивление электроформованных материалов до и после модификации их PPy измеряли в соответствии с методикой ААТСС 76-2005 (ГОСТ 10589-87). Измерительное прижимное устройство для пленочных матриц состояло из двух платиновых электродов длиной 10 мм закрепленных в тefлоновом держателе параллельно друг другу на расстоянии 10 мм. Устройство накладывали на пленочный образец и прижимали массой 1 кг. Измерения каждого образца с обеих сторон проводили 5 раз, после чего вычисляли среднеарифметическое значение полученных величин. Поверхностное сопротивление рассчитывали по формуле $R = R_s \times \frac{1}{w}$, где R – сопротивление, Ом/квадрат R_s – сопротивление;

l — длина электродов, w — расстояние между электродами

Сопротивление трубчатых образцов измеряли с помощью наложения плоских платиновых электродов на торцы трубок и рассчитывали по формуле: $R = \frac{S}{l}$ (S — площадь контакта трубки с электродом, l — расстояние между электродами).

Измерения проводили с использованием вольтметра-амперметра “Keithley 2010” и источника тока “Keithley 237” при комнатной температуре и влажности.

Электрохимические свойства

Электрохимические характеристики образцов исследовали в двухэлектродной ячейке, снабженной платиновыми электродами длиной 35 мм, расположенными на расстоянии 9 мм. Измерения выполняли с использованием Potentiostat/Galvanostat ELINS P-30J.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стратегия получения электропроводящих тканевых матриц

Биосовместимые электропроводящие матрицы, применяемые для клеточной инженерии, должны отвечать целому комплексу требований. Во-первых, как носитель клеточного материала матрица должна обладать большой удельной площадью поверхности пригодной для посадки клеточного материала и обеспечения высокой локальной концентрации клеток с целью улучшения межклеточного взаимодействия. Одновременно матрица должна быть пористой, позволяя миграцию клеток, доставку к клеткам питательного бульона и отвода продуктов жизнедеятельности. По размерам структурные элементы матрицы (каркас и поры) должны быть сопоставимы с размерами клеток, т.е. соответствовать микронным размерам [21]. В то же время матрице необходимо иметь достаточную механическую и химическую стабильность для проведения этапов стерилизации и имплантации. Перечисленным требованиям наилучшим образом соответствуют нетканые матрицы, полученные методом электроформования, состоящие из хаотически переплетенных волокон диаметром порядка микрона [22, 23]. В связи с этим в данной работе, для получения и пленочных, и трубчатых матриц PLA был использован метод электроформования.

Кроме того, биodeградация тканевой матрицы должна осуществляться с определенной скоростью за время, сопоставимое со скоростью регенерации

собственных тканей организма, которые в зависимости от вида ткани составляют дни, недели или месяцы. Скорость биodeградации PLA в биологической среде определяется в основном двумя параметрами: молекулярной массой PLA и степенью кристалличности полимера. Чем выше указанные характеристики, тем медленнее деградирует полимер. По этой причине для изготовления электроформованных матриц был использован PLA с достаточно высокой ММ — порядка 90×10^3 . Помимо выбора молекулярной массы PLA скорость биodeградации можно в широком диапазоне варьировать путем изменения степени кристалличности уже готовых изделий. В работе [24] показано, что термообработка электроформованных матриц PLA в диапазоне температур 40–160°C позволяет увеличить степень кристалличности, и тем самым замедлить скорость их биodeградации. В настоящей работе были использованы оба метода адаптации матриц к различиям в скоростях биodeградации. Следует также отметить, что синхронно с повышением ММ и кристалличности улучшаются и механические свойства изделий [24], что облегчает работу медиков.

Придание матрицам PLA электропроводящих свойств проводилось путем модификации готовых пленочных и трубчатых образцов PLA электропроводящей формой РРу.

При этом решались следующие задачи: прочного совмещения РРу с поверхностью элементов матрицы с целью получения стабильных не расслаиваемых материалов; сохранения пористой структуры матрицы для обеспечения жизнедеятельности клеток; образования перколяционной структуры РРу в матрице для обеспечения электропроводности в макроскопическом образце при минимальном содержании электропроводящей компоненты.

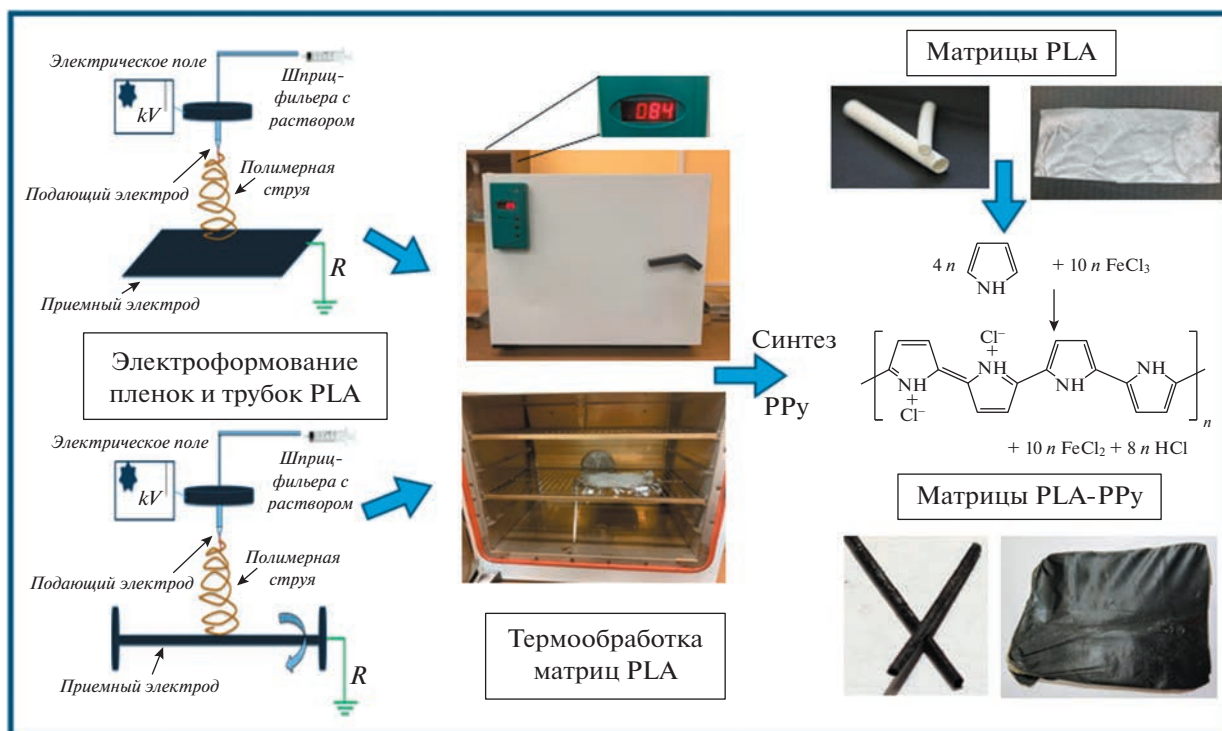
Дополнительным жестким требованием было отсутствие токсичных реагентов и растворителей в ходе синтеза.

Эти задачи были решены путем гетерофазного синтеза РРу на поверхности матрицы PLA с учетом того, что полипирролом были модифицированы структурные элементы матрицы микронных и субмикронных размеров.

Ниже приведена общая схема получения тканевых инженерных матриц PLA–РРу, которая отражает основные этапы работы: электроформование пленочных и трубчатых образцов из раствора L-формы PLA с использованием плоского и стержневого приемного электрода; термообработку полученных образцов с целью улучшения механических свойств и снижения скорости биodeградации; модификацию матриц PLA электропроводящей формой РРу и возможности ис-

пользования процедур электростимуляции для ускоренного роста клеток. При получении изделий разной формы единственным различием была форма приемного электрода: для пленочных матриц приемным электродом служила плоская

поверхность, покрытая листом алюминиевой фольги, а для изготовления трубчатых образцов применяли электрод в виде металлического стержня, диаметр которого определял внутреннюю полость трубки:



В ходе термообработки и в процессе модификации PPy ни пленочные, ни трубчатые матрицы не изменили ни форму, ни размеры. После нанесения PPy образцы приобрели глубокую черную окраску. Количество осадка PPy в промывных водах было минимально, а содержание PPy в соста-

ве композиционных матриц составляло 6–10% массы, что соответствовало 85–87% выхода PPy по загрузке реагентов.

На рис. 1 приведены фотографии пленочных и трубчатых матриц до и после модификации их PPy.

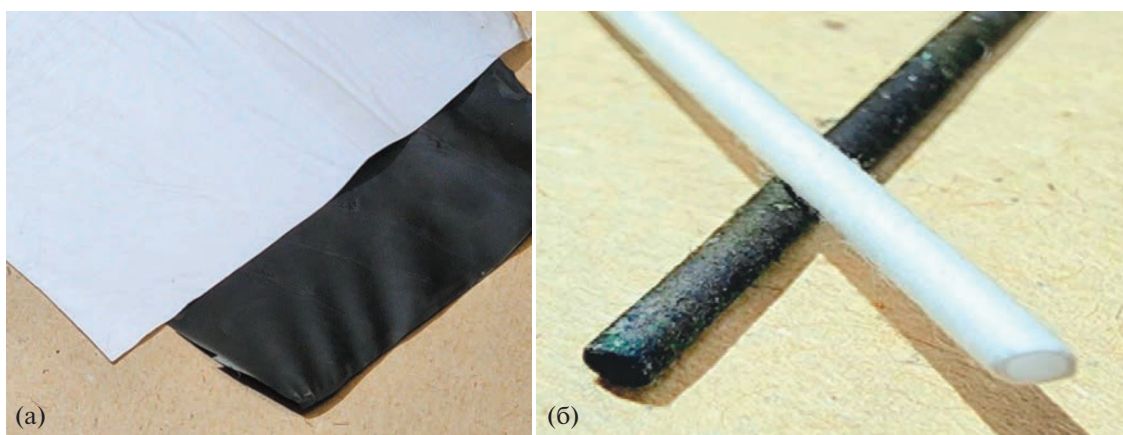


Рис. 1. Пленочные (а) и трубчатые (б) матрицы PLA до и после их модификации полипирролом. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

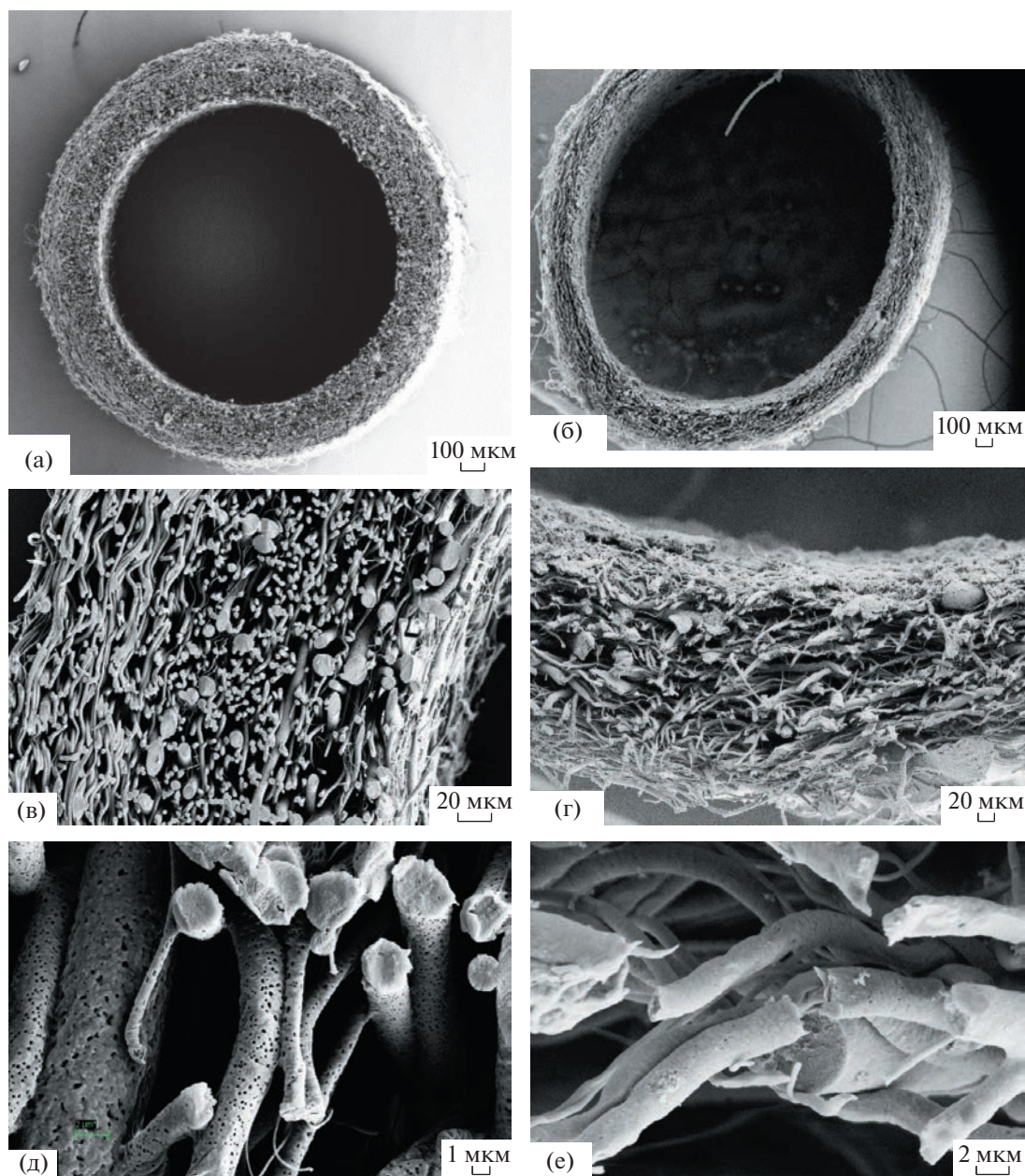


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия. Изображения трубчатых образцов до и после нанесения на них РРy при разном увеличении. Пояснения в тексте.

На рис. 2 и 3 представлены изображения матриц PLA и PLA–РРy, полученные методом СЭМ. Рисунок 2 демонстрирует торцевую часть трубчатых матриц и поверхность волокон, из которых они образованы. Стенки трубок PLA (рис. 2а, 2в) и PLA–РРy (рис. 2б, 2г) выглядят одинаково. Они представляют собой хаотическое переплетение волокон, которое создает пористую проницаемую структуру. Различие в структуре образцов обнаруживается только при большем увеличении (рис. 2д, 2е). Поверхность волокон исходных тру-

бок PLA имеет поры (сквозные отверстия субмикронных и нано размеров). Точечные поры субмикронных и наноразмеров возникли в процессе электроформования в результате интенсивного испарения растворителя. На стенках волокон PLA–РРy поры закрыты, их покрывает протяженный однородный слой РРy. По грубым оценкам толщина слоя порядка 100 нм, что типично для метода гетерофазного синтеза. В межволоконном пространстве нет отдельных частиц РРy, не связанных с поверхностью волокон, сле-

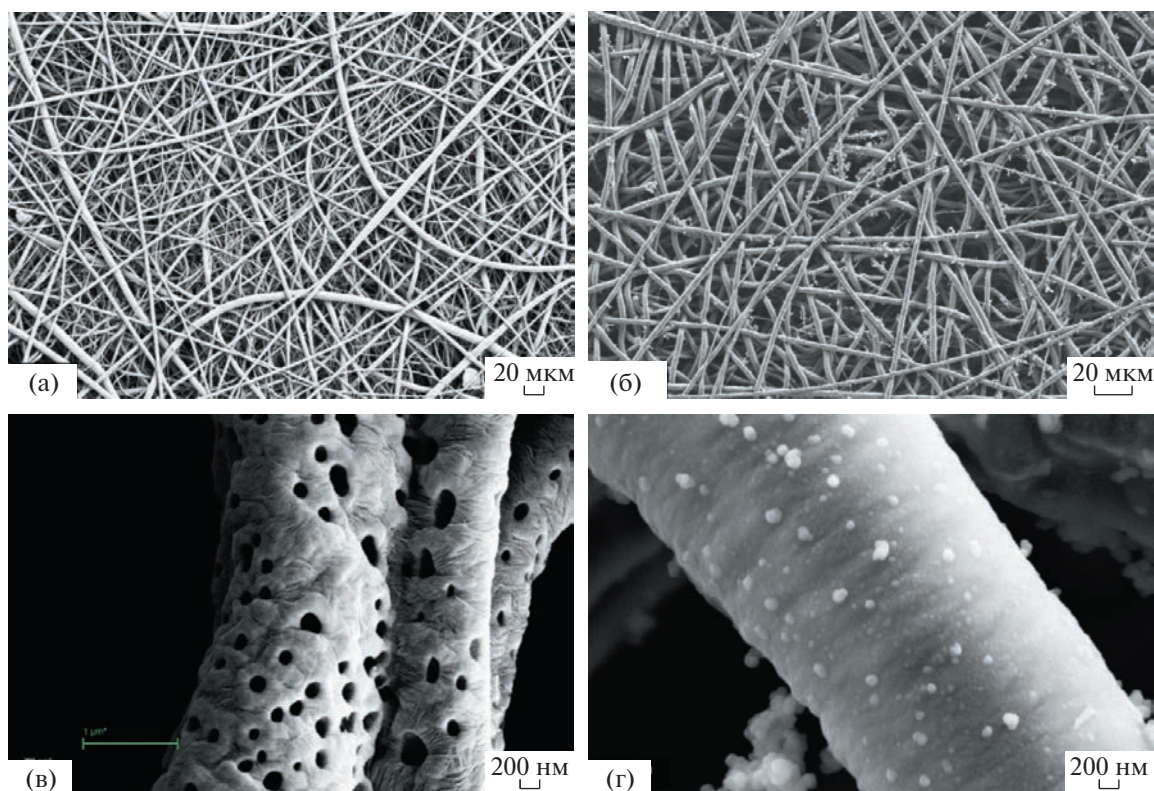


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия. Изображения пленочных образцов до (левый ряд) и после (правый ряд) нанесения на них РРy. Пояснения в тексте.

довательно, проницаемая структура трубчатой тканеинженерной матрицы не нарушена.

Аналогичная картина наблюдается и при модификации полипирролом пленок PLA (рис. 3). Пленка PLA, состоящая из хаотически переплетенных волокон, после модификации сохраняет исходную структуру и свободное межволоконное пространство. Поверхность индивидуальных волокон PLA содержит множество сквозных пор. После нанесения РРy поверхностные поры закрыты. Видно, что слой РРy является сплошным, однородным и плотно прилегает к поверхности волокон PLA.

Используемый в работе метод гетерофазного синтеза представляет собой рост полимерных цепей электропроводящего полимера непосредственно на поверхности PLA. На поверхности формируются так называемые нуклеаты, которые инициируют рост цепей РРy. По данной причине образованный слой имеет высокую адгезию к поверхности носителя. В принципе, слой может иметь разную структуру, от рыхлого РРy, состоящего из нановолокон, до плотного однородного, что имеет место в данном случае. При большом увеличении на поверхности слоя РРy видны отдельные шаровидные частицы диаметром поряд-

ка 100 нм. Это агрегаты РРy, образовавшиеся в объеме раствора, а затем седиментация на поверхность. Такие частицы слабо связаны с поверхностью и легко вымываются из тканевой матрицы [21].

Данные СЭМ показывают, что в случае модификации электроформованных изделий PLA полипирролом удалось осуществить гетерофазный синтез РРy и минимизировать вклад полимеризации пиррола в объеме реакционной фазы.

Механические свойства

Одними из важных показателей пористых волоконных материалов являются деформационно-прочностные свойства. Для успешного использования в качестве носителей клеточных культур или кондуитов в течение длительного времени матрицы должны сохранять свои свойства как в сухом состоянии, так и во влажной среде. Чистый РРy обладает низкими механическими характеристиками и при введении в композитный материал может ухудшать его свойства. Тем не менее, метод модификации поверхности РРy позволяет избежать разрушения химических связей между молекулами исходной полимерной матрицы. Для оценки механических свойств исследованы зави-

Таблица 1. Значения модуля Юнга, прочности и деформации при растяжении при исследовании материалов на разрыв

Образец	Модуль Юнга, МПа	Предел прочности, МПа	Деформация при разрушении, %
PLA-трубка	72 ± 12	2.86 ± 0.15	20 ± 10
PLA-трубка–РРу	105 ± 0.46	1.96 ± 0.20	3.3 ± 0.2
PLA-пленка	73 ± 20	0.40 ± 0.17	8.8 ± 2.2
PLA-пленка–РРу	69 ± 10	1.18 ± 0.22	2.73 ± 0.35

симости прочности материалов при их деформации (растяжении) (табл. 1).

При растяжении трубчатых образцов происходит переориентация волокон вдоль оси. На основании полученных результатов наблюдается уменьшение деформации при растяжении (~17%) и увеличении модуля Юнга (упругости) у трубчатых образцов, покрытых РРу. Это связано с однородным покрытием микроволокон частицами РРу и увеличением их прочности. Такой же эффект наблюдается при термообработке матриц на основе PLA при температуре выше 100°C [24]. При растяжении пленочных образцов также происходит уменьшение деформации при разрушении и модуля Юнга.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что наноразмерный слой РРу на поверхности волокон PLA увеличивает жесткость матрицы. Созданный слой из частиц РРу является слабдеформируемым и повышает упругие свой-

ства материала [25]. Стоит отметить, что высокая погрешность измерений — это следствие различной плотности укладки микроволокон и толщины матрицы на различных участках, что свойственно для образцов с хаотичным распределением волокон, полученных методом электроформования [26]. Таким образом, деформационно-механические свойства матриц на основе PLA–РРу являются удовлетворительными для получения материалов для биомедицинского применения.

Электропроводящие свойства материалов

С целью оценки возможности использования полученных материалов в качестве электропроводящих матриц, для электростимуляции клеточных культур [27] были исследованы электропроводящие и электрохимические характеристики пленок и трубок PLA–РРу. Эксперимент проводился как на сухих образцах, так и на образцах,

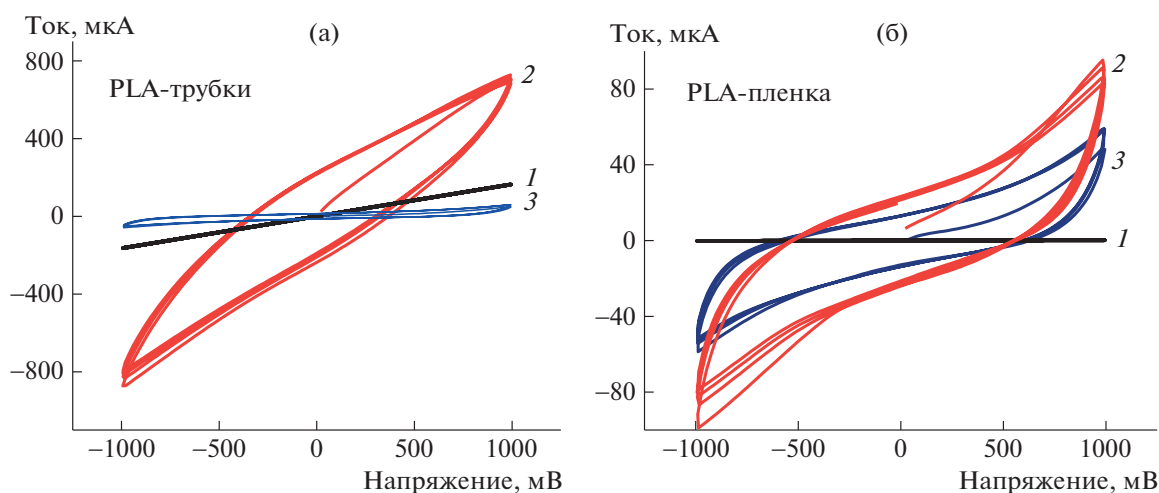


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики трубок (а) и пленок (в) PLA–РРу: 1 — сухие образцы, 2 — образцы в физиологическом растворе, 3 — вольт-амперограмма пустой ячейки с физиологическим раствором (приведена для сравнения).

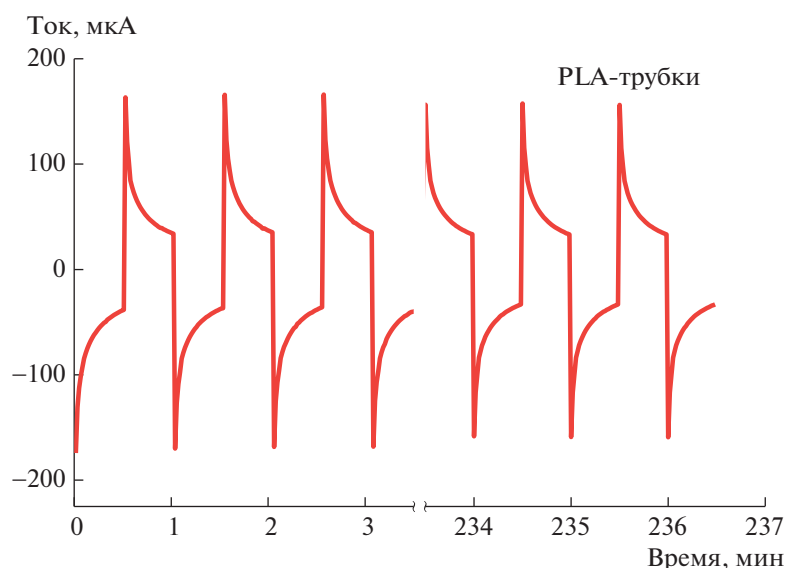


Рис. 5. Развертка токов во времени для образца PLA-PPy. Показаны величины токов в первые минуты измерений и через 4 ч непрерывного циклирования потенциалом ± 100 мВ П-образной формы.

погруженных в физиологический раствор, что имитировало условия электростимуляции клеток [17]. На образец подавался электрический потенциал пилообразной формы амплитудой ± 1000 мВ с периодом смены потенциала 30 с. При этом регистрировался электрический ток, протекающий по образцу.

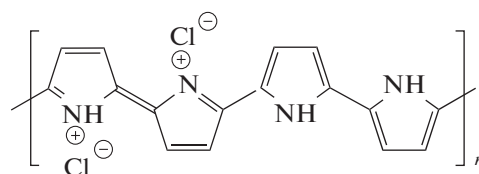
В сухом состоянии электрическое сопротивление PLA выше 200 мОм/квадрат что характерно для полимера-диэлектрика. Электросопротивление PPy в виде порошка, спрессованного в таблетку, в тех же условиях составляет 10 ± 4 Ом/квадрат [15], что на семь порядков ниже. Следовательно, в сухом материале PLA-PPy величина тока будет определяться только перколяционными путями, образованными PPy в матрице PLA.

На рис. 4а, 4в приведены вольт-амперные характеристики трубок и пленок PLA-PPy. Для сухих матриц наблюдается прямая пропорциональная зависимость тока от напряжения и полное наложение ветвей окисления и восстановления в диапазоне потенциалов ± 1000 мВ. Исходя из наклона вольт-амперных зависимостей, расчетное сопротивление пленок составляет 4.6 ± 0.3 мОм при толщине 100 мкм, а трубок 10 ± 1 кОм при толщине стенок 100 мкм.

При помещении образца в физиологический раствор линейная вольт-амперная зависимость преобразуется в циклическую вольт-амперограмму из-за наличия у образцов электрохимической емкости. Электрохимическая емкость PLA-PPy связана с тем, что матрицы включают в свою структуру ионы электролита, формируя на интерфейсе двойной электрический слой и дополни-

тельно с тем что PPy обладает собственными емкостными свойствами, обусловленными его окислительно-восстановительной активностью [17]. Емкость трубок выше емкости пленок из-за более высокого содержания в них PPy. При электростимуляции клеток емкостные характеристики матриц несут положительную функцию, сглаживая скачки потенциала на поверхности, заселенной клетками. Высокая локальная концентрация потенциала, может быть причиной генерации свободных радикалов, токсичных для клеток [17].

В физиологическом растворе сопротивление образцов меняется. Угол наклона анодных и катодных кривых для влажных образцов значительно выше, чем у сухих. Это свидетельствует о снижении сопротивления пленок до 6.2 ± 0.2 кОм и трубок до 1.3 ± 0.4 кОм. Рост электропроводности образцов объясняется наличием у PPy двух типов проводимости: электронного и ионного одновременно. И электронный, и ионный ток создают одни и те же структуры, это — катион-радикальные центры PPy, положительный заряд которых компенсирован зарядом аниона. Структура сопряжения с расположенными на цепи катион-радикальными центрами (носители электронного тока) и анионами (ионными носителями) приведена ниже.



Вследствие гидратации улучшается делокализация катион-радикальных центров РРу, повышается подвижность как электронных, так и ионных носителей заряда, что ведет к общему росту электропроводности.

На примере трубок PLA–РРу исследовали стабильность электрохимических свойств материалов, необходимую для проведения электростимуляции клеток. Величина налагаемого потенциала и частота смены потенциала (частота циклирования) выбраны с учетом физиологических параметров клеточных тканей [15]. На матрицу в физиологическом растворе накладывали напряжение П-образной формы в диапазоне потенциалов ± 100 мВ со сменой полярности каждые 30 с, т.е. с частотой 0.3 Гц.

На рис. 5 показана временная развертка циклов перезарядки PLA–РРу. Видно, что в ходе непрерывного циклирования на протяжении 4 ч, токи, протекающие через образец, остаются неизменными, что указывает на стабильность матрицы PLA–РРу и ее пригодности для проведения продолжительной электростимуляции клеточных культур. Токи, протекающие по матрице, имеют сложную форму и отражают вклады электронных и ионных токов. При смене потенциала безынерционные электронные токи дают резкий скачок, в то время как перестройка ионных носителей медленная, поэтому вслед за подъемом наблюдается релаксационное снижение тока.

Материалы PLA–РРу исследовали на протяжении двух лет. За это время не выявлено признаков их старения при условии хранения в сухом состоянии. Электрические свойства образцов также воспроизводились в пределах погрешности измерений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тканевая инженерия предъявляет жесткие требования к носителям клеточных культур. Помимо биосовместимости материалы должны обладать определенной структурой, механическими свойствами, а форма изделий должна соответствовать их назначению. Так, трубчатые материалы предназначены для регенерации нервных тканей при обрыве нейронных путей в позвоночнике и конечностях. В настоящей работе описаны получение и свойства тканевых инженерных матриц PLA–РРу на основе двух биосовместимых полимеров, один из которых (PLA) обеспечивает механические свойства и биodeградацию материала, а второй (РРу) позволяет стимулировать ускоренный рост клеток электрическим током. Установлено, что материалы PLA–РРу обладают необхо-

димой структурой, механическими свойствами и электропроводностью для проведения процедур электростимуляции клеток. Доказана долговременная механическая стабильность изделий при хранении, а также стабильность электрических свойств в ходе продолжительной электростимуляции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta A.P., Kumar V. // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. P. 4053.
2. Nampoothiri K.M., Nair N.R., John R.P. // Bioresource Technol. 2010. V. 101. P. 8493.
3. Standau T., Zhao C., Castellón S.M., Bonten C., Altstädt V. // Polymers. 2019. V. 11. P. 306.
4. Banerjee R., Ray S.S. // Polym. Eng. Sci. 2021. V. 61. P. 617.
5. Slomkowski S., Penczek S., Duda A. // Polym. Adv. Technol. 2014. V. 25. P. 436.
6. Anderson K.S., Schreck K.M., Hillmyer M.A. // Polym. Revs 2008. V. 48. № 1. P. 85.
7. Corneillie S., Smet M. // Polym. Chem. 2015. V. 6. P. 850.
8. Musioł M., Sikorska W., Adamus G., Janeczko H., Kowalczyk M., Rydz J. // Eur Food Res Technol. 2015.
9. Sawalha H., Schroen K., Boom R. // Chem. Eng. J. 2011. V. 169. P. 1.
10. Tümer E.H., Erbil H.Y. // Coatings. 2021. V. 11. P. 390.
11. Demina T.S., Akopova T.A., Zelenetsky A.N. // Polymer Science C. 2021. V. 63. № 2. P. 219.
12. Kamalov A., Shishov M., Smirnova N., Kodolova-Chukhontseva V., Dobrovol'skaya I., Kolbe K., Didenko A., Ivan'kova E., Yudin V., Morganti P. // J. Funct. Biomater. 2022. V. 13. P. 89.
13. Kodolova-Chukhontseva V.V., Shishov M.A., Kolbe K.A., Smirnova N.V., Dobrovol'skaya I.P., Dresvyannina E.N., Bystrov S.G., Terebova N.S., Kamalov A.M., Bursian A.E., Ivan'kova E.M., Yudin V.E. // Polymers. 2022. V. 14. P. 3287.
14. Vandghanooni S., Eskandani M. // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 141. P. 636.
15. Колбе К.А., Шишов М.А., Сапурина И.Ю., Смирнова Н.В., Кодолова-Чухонцева В.В., Дресвянина Е.Н., Камалов А.М., Юдин В.Е. // Журн. техн. физики. 2021. Т. 91. № 12. С. 2061.
16. Llorens E., Armelin E., del Mar Pérez-Madrigal M., Javier del Valle L., Alemán C., Puiggalí J. // Polymers. 2013. V. 5. P. 1115.
17. Shishov M.A., Sapurina I.Yu., Smirnova N.V., Yudin V.E. // Biointerface Res. Appl. Chem. 2023. V. 13. № 1. P. 96.
18. Zhou X., Yang A., Huang Z., Yin G., Pu X., Jin J. // Colloids Surf. B. 2017. V. 149. № 1. P. 217.
19. da Silva A.C., Córdoba de Torresi S.I. // Front. Mater. 2019. V. 6. P. 98.

20. *Sapurina I.Yu., Matrenichev V.V., Vlasova E.N., Shishov M.A., Ivan'kova E.M., Dobrovol'skaya I.P., Yudin V.E.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 2. P. 116.
21. *Toncheva A., Spasova M., Paneva D., Manolova N., Rashkov I.* // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2014. V. 63. P. 657.
22. *Can-Herrera L.A., Oliva A.I., Dzul-Cervantes M.A., Pacheco-Salazar A., Cervantes-Uc O.F.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 662.
23. *Dobrovol'skaya I.P., Zavrazhnykh N.A., Popryadukhin P.V., Kasatkin I.A., Popova E.N., Ivan'kova E.M., Saprykina N.N., Yudin V.E.* // Polymer Science A. 2020. V. 62. № 4. P. 354.
24. *Sapurina I., Stejskal J., Spirkova M., Kotek J.* // Synth. Met. 2005. V. 151. № 2. P. 93.
25. *Hernández-Gascón B., Peña E., Melero H., Pascual G., Doblaré M., Ginebra M. P., Bellón J. M., Calvo B.* // Acta Biomater. 2011. V. 7. № 11. P. 3905.
26. *Nekounam H., Gholizadeh S., Allahyari Z., Samadian H., Nazeri N., Shokrgozare M.A., Faridi-Majidi R.* // Mater. Res. Bull. 2021. V. 134. P. 111083.

УДК 541.64:539.3

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КРЕЙЗИНГА

© 2023 г. А. Ю. Ярышева^{а,*}, А. А. Звонова^а, П. М. Тюбаева^б, Д. В. Багров^с,
Л. М. Ярышева^а, О. В. Аржакова^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова.
Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, Россия

^бЭкономический университет им. Г.В. Плеханова
117997 Москва, Стремянный пер., 36, Россия

^сМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова.
Биологический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, Россия

*e-mail: alyonusha@gmail.com

Поступила в редакцию 04.02.2023 г.

После доработки 13.03.2023 г.

Принята к публикации 23.04.2023 г.

На основе пленок ПП, деформируемых в растворах ПВС по механизму крейзинга, получены новые полимер-полимерные наноккомпозиты. Методами АСМ, ДСК, гравиметрии, механических испытаний, измерения краевых углов смачивания и объемной пористости исследованы механизм деформации ПП в растворах ПВС, структура, состав, теплофизические свойства и смачиваемость композитов. Степень растяжения ПП и концентрация ПВС в растворе позволяют контролировать состав наноккомпозитов. Содержание ПВС может достигать 45 мас. % при степени вытяжки ПП 300%. После удаления летучей жидкой среды ПВС кристаллизуется в затрудненном пространстве мезопористой матрицы ПП с понижением степени кристалличности до 12–14%. Введение гидрофильного компонента приводит к улучшению смачивания ПП, и краевой угол снижается с 98° для исходного ПП до 42° для композита. Гидрофилизацию с использованием явления крейзинга можно рассматривать как способ модификации, переработки и вторичного использования крупнотоннажного полимера.

DOI: 10.31857/S2308112023700475, EDN: ZGVGNU

ВВЕДЕНИЕ

Высокая гидрофобность многих широко используемых полимеров (полиолефинов, ПЭТФ, поликапролактона, полилактида, ПТФЭ и других) зачастую ограничивает их практическое применение. В связи с этим в настоящее время большое внимание уделяется поискам способов гидрофилизации полимеров как к одному из направлений для модификации и получения новых полимерных материалов с улучшенными свойствами [1]. Например, для гидрофилизации ПП используют плазменную обработку [2], привитую полимеризацию [3], травление органическими растворителями и окислителями [4], а также введение гидрофильных добавок [5–8], в том числе с получением полимерных-полимерных систем, организованных в виде смесей, сеток и композитов. Большинство методов имеют свои ограничения и требуют особых условий. Так, для смешения через расплав

полиолефинов с ПВС приходится использовать пластификаторы, понижающие температуру плавления ПВС [9–11], а для предотвращения агрегации и фазового разделения компонентов необходимо введение в полимерную смесь компатибилизаторов (малеиновый ангидрид) или наночастиц [12].

В настоящей работе для решения этой сложной научной и технологической проблемы предлагается использовать явление крейзинга. Деформирование аморфных стеклообразных и кристаллических полимеров в физически активных жидких средах осуществляется по механизму крейзинга и сопровождается развитием фибриллярно-пористой структуры наноразмерного уровня [13–15]. Крейзинг происходит при непрерывном заполнении формирующейся пористой структуры окружающей средой, поэтому растворенные в ней низко- и высокомолекулярные ве-

щества способны проникать в поры деформируемого полимера с образованием нанокомпозитов после удаления летучей жидкой среды [16–18]. Поскольку смачиваемость композитов, полученных методом крейзинга, определяется гидрофобно-гидрофильным балансом его компонентов [18], можно предполагать, что введение гидрофильного ПВС в пористую матрицу ПП в процессе крейзинга приведет к гидрофилизации ПП.

Таким образом, целью данной работы было исследование возможности получения полимер-полимерных нанокомпозитов путем деформации пленок ПП в растворах ПВС, а также изучение структуры, теплофизических свойств и смачиваемости полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерных матриц использовали промышленные пленки экструдированного ПП (Китай) толщиной 25 мкм и степенью кристалличности 45%, в качестве вводимого полимера ПВС марки 16/1 (Невинномысск, Россия), степень омыления 98–99%, динамическая вязкость 4%-ного раствора $(14–17) \times 10^3$ Па·с. Нанокомпозиты получали деформированием пленок ПП с размерами рабочей части 50×20 мм в водно-этанольных (3 : 2) полуразбавленных растворах ПВС (концентрация 3 и 11 мас. %) с постоянной скоростью 5.4 мм/мин. После вытяжки образцы протирали фильтровальной бумагой и сушили в изометрических условиях, не вынимая из зажимов растягивающего устройства, в струе сжатого воздуха и в вакуумном шкафу. Содержание ПВС определяли гравиметрически как отношение приращения массы Δm к массе образца после введения ПВС m_i : $\Delta m/m_i = \Delta m/(m_0 + \Delta m)$, где m_0 – начальная масса пленки ПП.

Пористость ПП оценивали по изменению геометрических размеров пленок после деформации в физически активных жидких средах до разных степеней вытяжки как отношение приращения объема ΔV после деформации ко всему объему образца: $W = \Delta V/(V_0 + \Delta V)$, где V_0 – начальный объем. Предельную пористость ПП вычисляли в предположении реализации механизма идеального крейзинга как отношение приращения объема, равного величине относительной деформации, к объему образца после деформации: $W = \epsilon/(1 + \epsilon)$.

Механические испытания проводили с постоянной скоростью 5 мм/мин на разрывной машине “Instron 4301”. Образцы вырубали в форме двусторонних лопаток с размерами рабочей части 20×6 мм. Модуль упругости E вычисляли по на-

чальным участкам деформационных кривых как $E = \sigma/\epsilon$, где σ – напряжение, которое вызывает упругую относительную деформацию ϵ .

Степень кристалличности полимеров определяли по формуле $\chi = [\Delta H/\Delta H_{100\%}] \times 100\%$ ($\Delta H_{100\%}$, равная 190 и 138.6 Дж/г, – теплота плавления идеального кристалла ПП и ПВС соответственно) [20]. Величину ΔH находили по данным ДСК (термоанализатор “ТА 4000”, “Mettler”), масса образцов составляла 1–2 мг, скорость нагревания 10 град/мин от 20 до 270°C.

Структуру ПП исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии на микроскопе “Solver-PRO-M” (“Нанотехнология МДТ”, Зеленоград).

Краевые углы смачивания измеряли методом “сидячей капли” для 5–7 капель на каждом образце. В качестве жидкой фазы использовали деионизированную воду. Объем капли составлял 4 мкл. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены АСМ-изображения исходного и деформированного по механизму крейзинга ПП. На поверхности исходного ПП видны ламели, расположенные слоями, преимущественно ориентированными в перпендикулярном оси экструзии направлении (рис. 1а). Такие структуры известны в литературе как row-nucleated structure (row-структуры) или слоевые ламелярные структуры [21]. После деформации по механизму крейзинга на АСМ-изображениях ПП появляются фибриллы, ориентированные длинными осями вдоль направления вытяжки, и щелевидные поры между ними. При сравнении изображений исходного и деформированного ПП видно, что крейзинг сопровождается раздвижением, фрагментацией ламелей и смещением фрагментов ламелей относительно друг друга (рис. 1б).

По профилям сечений, построенным вдоль оси экструзии и растяжения, как расстояние между вершинами ламелей измерена величина большого периода (рис. 1в), которая составило 29 ± 7 нм для исходного полимера и 74 ± 15 нм для ПП, деформированного на 200% по механизму крейзинга. Средняя величина расстояния между вершинами фибрилл (параметр, характеризующий сумму ширины поры и диаметра фибриллы, рис. 1в), измеренного по профилям сечений, построенным перпендикулярно оси растяжения, составила 26 ± 5 нм. Таким образом, в процессе деформации ПП по механизму крейзинга, согласно классификации ИЮПАК [22], происхо-

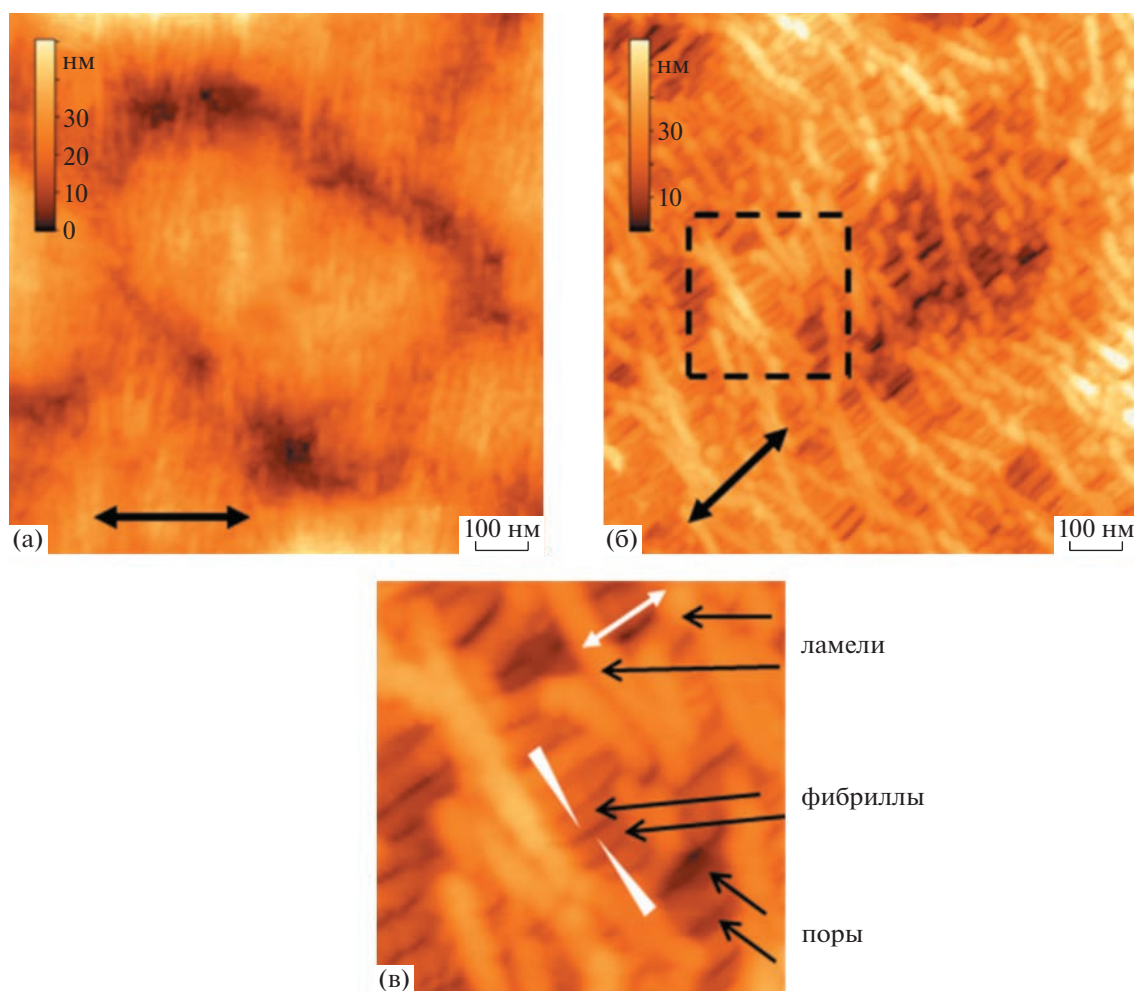


Рис. 1. АСМ-изображения исходного (а) и деформированного на 200% по механизму крейзинга ПП (б); (в) — увеличенный кадр изображения (б). Ось экструзии и растяжения показаны стрелками; белыми стрелками указано измерение расстояния между вершинами соседних фибрилл и большого периода как расстояния между вершинами ламелей. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

дит формирование мезоразмерной пористой структуры, которая может служить матрицей для введения модифицирующих добавок и получения нанокомпозитов. Подробно деформация полиолефинов по механизму межкристаллитного крейзинга рассмотрена в работах [23–25].

Для деформирования пленок ПП и введения ПВС использовали водно-этанольную смесь, которая сочетает свойства растворителя ПВС (вода) и физически активной жидкой среды (этанол) по отношению к полиолефинам [15]. Очевидно, что содержание вводимого полимера будет зависеть от концентрации его раствора. Поскольку растворимость ПВС в воде ухудшается при добавлении этанола, а вода не является крейзующим агентом для ПП, было выбрано соотношение вода : спирт =

= 3 : 2, чтобы обеспечить реализацию крейзинга при разной, в том числе высокой, концентрации ПВС в растворе.

На рис. 2 представлены динамометрические кривые растяжения ПП на воздухе, в водно-этанольной смеси и в водно-этанольном растворе ПВС. Растяжение ПП в исследуемых жидких средах сопровождается снижением предела вынужденной эластичности с 37 до 31 МПа и модуля упругости с 650 до 450–500 МПа. Изменение механических характеристик полимера позволяет сделать вывод, что выбранные среды проявляют свойства физически активных жидкостей по отношению к ПП, т.е. оказывают адсорбционно-активное (понижающее поверхностную энергию) и/или пластифицирующее действие, которое мо-

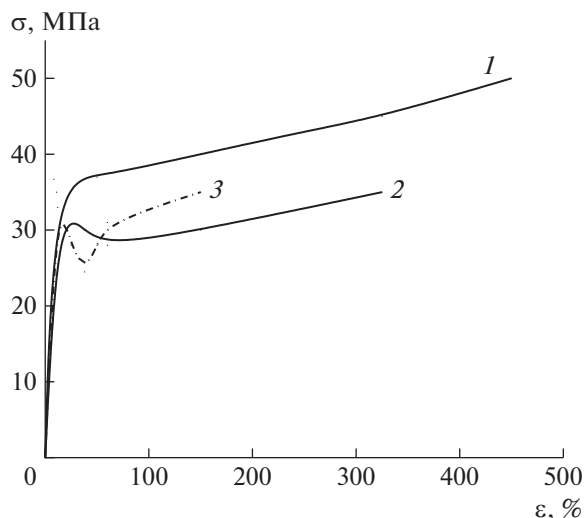


Рис. 2. Динамометрические кривые растяжения ПП вдоль оси экструзии на воздухе (1), начальные участки кривых деформирования в водно-этанольной среде (2) и в водно-этанольном растворе ПВС (концентрация 11 мас. %) (3).

жет проявляться под действием приложенного напряжения — явление набухания под действием напряжения [26–30]. Введение ПВС в водно-этанольную смесь увеличивает вязкость жидкой среды, что приводит к незначительному повышению напряжения стационарного деформирования по сравнению с деформацией в физически активных жидких средах (рис. 2).

Зависимость объемной пористости ПП от степени вытяжки в водно-этанольной смеси в качестве физически активной жидкой среды приведена на рис. 3. При сравнении теоретической (кривая 1) и экспериментальной (кривая 2) кривых видно, что они совпадают только на начальном участке (степени растяжения до 50%), далее, хотя экспериментальная кривая растет пропорционально увеличению степени вытяжки, объемная пористость отклоняется от идеальных значений, что связано с протеканием коагуляционных процессов в формирующейся структуре крейзов.

Таким образом, по данным механических испытаний, измерения объемной пористости и АСМ-исследований, растяжение пленок ПП в водно-этанольном растворе ПВС происходит по механизму крейзинга и сопровождается образованием мезопористой структуры.

В формирующуюся в процессе крейзинга пористую матрицу ПП из окружающего раствора проникают макромолекулы ПВС с образованием полимер-полимерного нанокompозита после уда-

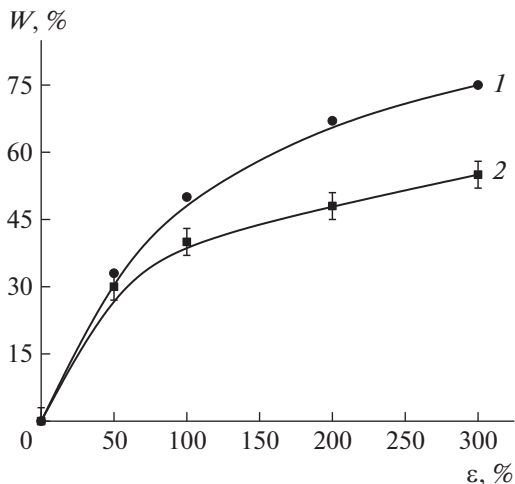


Рис. 3. Зависимость объемной пористости W от степени вытяжки ε пленок ПП: 1 — теоретическая кривая, 2 — растяжение в водно-этанольной среде.

ления летучей жидкой среды, что подтверждается данными по увеличению массы образцов (рис. 4). Содержание ПВС растет с повышением степени вытяжки ПП в соответствии с увеличением пористости (рис. 3) до 45 мас. % при степени вытяжки ПП 200–300% (рис. 4, кривая 1), и чем выше концентрация ПВС в растворе, тем выше содержание ПВС в нанокompозите (рис. 4, кривые 1 и 2).

Содержание ПВС во всей области деформаций в 3–4 раза превышает значения, вычисленные в

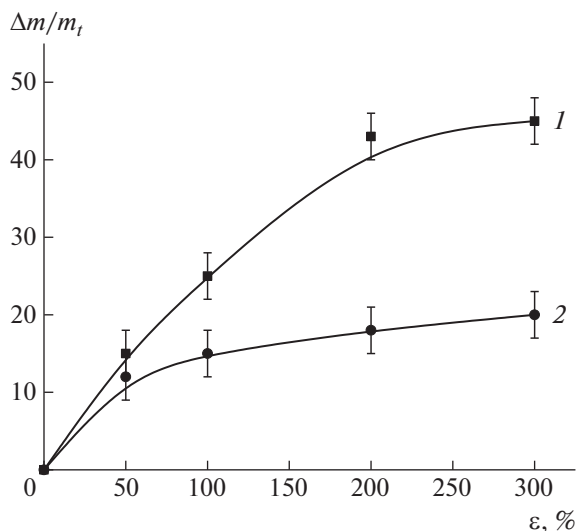


Рис. 4. Содержание ПВС в нанокompозитах в зависимости от степени вытяжки ПП. Концентрация ПВС 11 (1) и 3 мас. % (2).

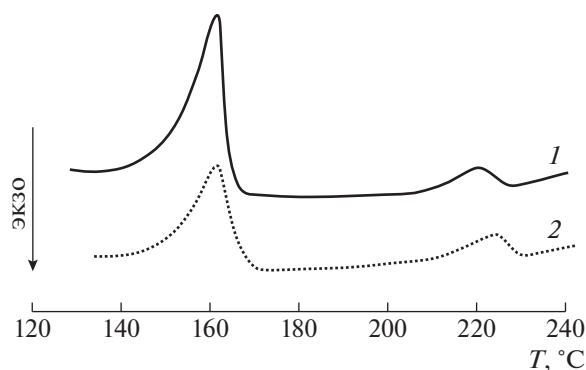


Рис. 5. Термограммы плавления нанокмпозитов ПП–ПВС на основе ПП со степенью вытяжки 200 (1) и 300% (2).

предположении заполнения пористой структуры раствором данной концентрации, что также наблюдали ранее в других работах, посвященных получению нанокмпозитов с неорганическим и органическим соединениями (красители, йод, витамин В₁₂, полиэтиленоксид) методом крейзинга [15, 17]. Такой эффект связан с большой удельной поверхностью (до 100 м²/г) и соответственно с высокими сорбционными свойствами полимеров, диспергированных на наноразмерные агрегаты в процессе крейзинга. Однако в силу сильных пленкообразующих свойств ПВС нельзя исключить, что некоторое количество ПВС остается в виде пленки на поверхности ПП.

Стенки пор ПП предотвращают агрегацию введенного полимера и макроскопическое расслоение фаз, которое происходит при попытке смещения полимеров через расплав или раствор, что позволяет получить однородный на наноразмерном уровне полимер-полимерный композит.

Для исследования фазового состояния компонентов методом ДСК изучали теплофизические свойства нанокмпозитов. На термограммах плавления ПП–ПВС наблюдаются два хорошо

различимых эндотермических пика плавления, что свидетельствует о фазовом разделении компонентов (рис. 5). Установлено, что температура плавления и степень кристалличности ПП матрицы не изменяются по сравнению с исходным ПП, однако для вводимого ПВС эти характеристики понижаются: в зависимости от степени вытяжки ПП температура плавления ПВС снизилась на 1–3 градуса, а степень кристалличности уменьшилась с 47% для ПВС в свободном состоянии до 12–14% в нанокмпозитах.

Полученные результаты согласуются с литературными данными [31–34] и связаны с пространственными ограничениями мезопористой полимерной матрицы, которые затрудняют процесс кристаллизации вводимого полимера. Известно, что кристаллизация в ограниченном наноразмерном объеме контролируется размерами и морфологией пространства, взаимодействием между матричным полимером и кристаллизующимся компонентом, а также соотношением между скоростями зарождения и роста кристаллитов [35]. В нанопористом пространстве скорость образования зародышей преобладает над скоростью их роста, что приводит к появлению кристаллитов меньшего размера по сравнению со “свободной” кристаллизацией. В ограниченном объеме по мере уменьшения размеров замкнутого пространства (например, диаметра пор), общая степень кристалличности уменьшается и, более того, кристаллизация вследствие пространственных затруднений может быть полностью подавлена [36].

ПП является гидрофобным полимером с краевым углом смачивания 98°–102°. Смачиваемость композитов определяется гидрофобностью/гидрофильностью и соотношением его компонентов [19]. Введение гидрофильного ПВС позволило эффективно гидрофилизовать матрицу ПП, и краевой угол смачивания композита ПП–ПВС составил 42° (рис. 6).



Рис. 6. Микрофотография капли воды на поверхности исходной пленки ПП (а) и нанокмпозита ПП–ПВС с содержанием ПВС 39 мас. % (б). Краевой угол смачивания 98° (а) и 42° (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе установлено, что деформация пленок ПП в водно-этанольных растворах ПВС происходит по механизму крейзинга с формированием мезопористой структуры ПП, которая служит матрицей композита и позволяет ввести до 45 мас. % ПВС. Раствор ПВС однородно заполняет матрицу ПП, а стенки пор препятствуют агрегации ПВС после удаления летучей жидкой среды. Вследствие нанограничений мезопористой структуры ПП создаются затрудненные условия для кристаллизации введенного полимера, и ПВС кристаллизуется в нанокompозите с понижением степени кристалличности. Структура и степень растяжения матрицы ПП, а также концентрация ПВС в растворе дает возможность контролировать состав полученных нанокompозитов. Введение гидрофильного ПВС позволило гидрофилизировать ПП со снижением краевого угла смачивания от 98° до 42°. Таким образом, крейзинг является эффективным способом получения новых полимер-полимерных нанокompозитов на основе термодинамически несовместимых гидрофобных и гидрофильных полимеров.

Изменение гидрофобно-гидрофильного баланса дает возможность расширить область практического применения крупнотоннажного ПП в качестве материалов биомедицинского назначения, упаковочных, укрывных материалов и современных текстильных изделий, паропроницаемых материалов, фильтрационных мембран, селективных сорбентов и т.д. Гидрофилизация ПП с использованием явления крейзинга может рассматриваться как способ его модификации, переработки и вторичного использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00180).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kasalkova N.S., Slepicka P., Kolska Z., Svorcik V. // *Wetting and Wettability* / Ed. by M. Aliofkhazraei. In-Tech. 2015. Ch. 12. P. 323.
2. Bhat N.V., Upadhyay D.J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 86. P. 925.
3. Yun-Feng Yang, Yang Li, Qing-Lian Li, Ling-Shu Wan, Zhi-Kang Xu // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 362. P. 255.
4. Апель П.Ю., Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Оганесян Ю.Ц. Пат. 2062642. Россия // Б.И. 1996. № 18.
5. Zhu S., Hirt D.E. // *J. Vinyl Addit. Technol.* 2007. V. 13. P. 57.
6. Molisak-Tolwinski H., Wencel A., Figaszewski Z. // *J. Macromol. Sci. A.* 1998. V. 35. P. 857.
7. Guo H., Ulbricht M. // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 349. P. 312.
8. Yarysheva A.Y., Dolgova A.A., Yarysheva L.M., Arzhakova O.V. // *Mendelev Commun.* 2020. V. 30. P. 507.
9. Jang J., Lee D.K. // *Polymer.* 2004. V. 45. P. 1599.
10. Striebeck N., Zeinolebadi F., Fakirov S., Bhattacharyya D., Botta S. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2013. V. 14. P. 035006.
11. Dowan Kim, Jeyoung Jung, Su Il Park, Jongchul Seo // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. P. 41985.
12. Xiang Yan, Cayla A., Devaux E., Salaün F. // *Polymers.* 2018. V. 10. P. 1031.
13. Argon A. // *The Physics of Deformation and Fracture of Polymers.* Cambridge: Cambridge Univ. Press. 2013.
14. Kramer E. // *Crazing in Polymers*/Ed.by H.H. Kausch. Berlin; Heidelberg: Springer, 1983.
15. Volynskii A.L., Bakeev N.F. // *Surface Phenomena in the Structural and Mechanical Behaviour of Solid Polymers.* London; New York: CRC Press, Taylor & Francis, 2016.
16. Yarysheva A.Y., Khavpachev M.A., Bagrov D.V., Bakirov A.V., Efimov A.V., Trofimchuk E.S., Chvalun S.N. // *Macromol. Mater. Eng.* 2020. V. 12. P. 202000636.
17. Yarysheva A.Y., Bagrov D.V., Bakirov A.V., Tarasevich B.N., Grohovskaya T.E., Yarysheva L.Y., Chvalun S.N., Volynskii A.L. // *Macromolecules.* 2017. V. 50. P. 2881.
18. Yarysheva A.Y., Bagrov D.V., Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // *Polymer Science A.* 2012. V. 54. № 10. P. 779.
19. Yarysheva A.Y., Yarysheva L.M., Drozdov F.V., Arzhakova O.V., Muzafarov A.M. // *Chinese J. Polym. Sci. Engl. Ed.* 2022. V. 40. P. 1307.
20. Yarysheva A.Y., Bakirov A.V., Yarysheva L.M., Arzhakov M.S., Arzhakova O.V., Chvalun S.N. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2022. V. 139. P.e52424.
21. Keller A., Machin M.J. // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1967. V. 1. P. 41.
22. IUPAC Manual of Symbols and Terminology // *Pure Appl. Chem.* 1972. V. 31. P. 577.
23. Bagrov D.V., Yarysheva A.Y., Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // *J. Microsc.* 2014. V. 253. P. 151.
24. Yarysheva A.Y., Bagrov D.V., Bakirov A.V., Yarysheva L.M., Chvalun S.N., Volynskii A.L. // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 100. P. 233.
25. Yarysheva A., Rukhlya E., Yarysheva L., Bagrov D., Volynskii A., Bakeev N.F. // *Eur. Polym. J.* 2015. V. 66. P. 458.
26. Clarence J.W., Holly F. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1996. V. 34. P. 75.
27. Zhou Q.Y., Argon A.S., Cohen R.E. // *Polymer.* 2001. V. 42. P. 613.
28. Kambour R.P. // *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* 1973. V. 7. P. 1.
29. Kefalas V.A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1995. V. 58. P. 711.

30. *Ребиндер П.А., Шукин Е.Д.* // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108. № 9. С. 342.
31. Adsorption and Phase Behaviour in Nanochannels and Nanotubes // Ed. by L.J. Dunne, G. Manos. Springer Science+Business Media B.V., 2010.
32. *Yarysheva A.Y., Sitnov N.A., Bakirov A.V., Yarysheva L.M., Arzhakov M.S., Arzhakova O.V., Chvalun S.N.* // Polymer Science A. 2021. V. 63. № 6. P. 793.
33. *Schönherr H., Frank C.W.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 4. P. 1199.
34. *Michell R.M., Lorenzo A.T., Müller A.J., Lin M.-C., Chen H.-L., Blaszczyk-Lezak I., Martín J., Mijangos C.* // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 1517.
35. *Манделькern Л.* Кристаллизация полимеров. М.; Л.: Химия, 1966.
36. *Thitisomboon W., Gu Q., Weng Lu-Tao, Gao P.* // Polymer. 2021. V. 217. P. 123449.

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНЫХ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СОПОЛИМЕРА ПАН В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ

© 2023 г. М. И. Виноградов^а, И. С. Макаров^{а,*}, Л. К. Голова^а,
Г. Н. Бондаренко^а, В. Г. Куличихин^а

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

*e-mail: makarov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 22.03.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 25.05.2023 г.

Получены 18%-ные смесевые растворы целлюлозы и тройного сополимера ПАН, содержащего метилакрилатный и метилсульфонатный сомономер, в N-метилморфолин-N-оксиде во всем диапазоне составов. Все полученные системы на основе целлюлозы и ПАН двухфазны, причем морфологические особенности эмульсий изменяются в зависимости от фазового состава и интенсивности деформационного воздействия от высокодисперсной изотропной до фибриллярной. При высоких напряжениях сдвига, реализуемых при получении растворов в экструдере, все эмульсии характеризуются однотипной микрогетерогенной морфологией, которая при деформировании трансформируется в фибриллярную. ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что в процессе получения между функциональными группами макромолекул сокомпонентов протекают специфические взаимодействия, приводящие к формированию ассоциатов ПАН/целлюлоза, претерпевающих гидрофобное отталкивание по границам раздела. Именно этот процесс инициирует фибриллизацию фазы целлюлозного раствора в присутствии раствора ПАН при деформировании. Характер реологического поведения смесевых растворов во всем интервале концентраций в непрерывном и динамическом режимах при температурах 110–130°C является прямым следствием фазового состава и морфологических превращений, протекающих в процессе деформирования. Выбраны составы эмульсий, характеризующиеся вязкоупругими свойствами, позволяющими успешно формовать композитные волокна.

DOI: 10.31857/S2308112023700499, EDN: MJWOLK

ВВЕДЕНИЕ

Идея совмещения в одном волокне шерстеподобного ПАН и хлопкоподобной целлюлозы появилась достаточно давно, однако различные варианты создания сополимеров по разным причинам не получили должного развития [1]. Приготовление совместных растворов целлюлозы и ПАН было апробировано через вариант смешения ПАН и ацетата целлюлозы с последующим омылением последнего [2], однако и данный подход не увенчался успехом.

Тем не менее, эти попытки демонстрируют большой интерес к таким композициям с точки зрения как многофункциональных текстильных материалов, так и прекурсоров углеродных волокон. Возможность их получения через расплавы полностью исключена из-за того, что температура плавления целлюлозы значительно выше температуры химической деструкции. Получение

композитных волокон через совместные растворы также сопряжено с определенными сложностями поиска, общего для обоих полимеров растворителя. Наиболее активно ПАН взаимодействует с полярными апротонными растворителями – ДМСО, ДМФА, ДМАА и другими [3], этиленкарбонатом, неорганическими растворителями: азотной кислотой, концентрированными водными растворами хлористого цинка, роданистого натрия и т.д. [4]. В работах [5, 6] было показано, что в качестве прямого растворителя и ПАН, и целлюлозы могут быть использованы ионные жидкости. Однако общая концентрация полимеров в смесевых растворах, из которых далее формовали волокна, не превышала 12%, поэтому данный подход не вышел за рамки лабораторных работ.

Еще более серьезные трудности существуют при растворении целлюлозы, в которой существует стабилизирующая кристаллическую структуру прочная сетка внутри- и межмолекулярных водо-

родных связей, для разрушения которой и перевода макромолекул с тремя гидроксильными группами в целлюбозном фрагменте в раствор необходимы растворители с высокой донорной активностью. Другими словами, для преодоления высокой энергии кристаллической решетки целлюлозы I, фиксируемой одной межмолекулярной и двумя внутримолекулярными водородными связями ($\text{HO}(6)-\text{HO}(3')$ и $\text{O}(5)-\text{HO}(3')$, $\text{HO}(2')-\text{HO}(6)$), необходимо реализовать ситуацию, в которой энергия взаимодействия растворителя с функциональными группами элементарного звена целлюлозных макромолекул будет преобладать над энергией взаимодействия макромолекул между собой. Такой способностью обладает N-метилморфолин-N-оксид (ММО), наиболее эффективный растворитель целлюлозы, позволяющий получать растворы с концентрацией до 30% [7, 8].

Проведенными ранее исследованиями было показано, что ММО является также термодинамически хорошим растворителем и для ПАН [9, 10], что дает возможность получать высококонцентрированные растворы целлюлозы, ПАН и их смесей. Ввиду того, что ММО обладает повышенной растворяющей способностью по отношению к сополимерам акрилонитрила, содержащим карбоксильные группы, в предыдущих работах был использован тройной сополимер ПАН-АК следующего состава: 97% акрилонитрила, 2% метилакрилата, 1% акриловой кислоты. Все смеси растворы целлюлозы и ПАН-АК являются эмульсиями, т.е. двухфазны. Морфология и реологические свойства смесевых растворов зависят от фазового состава смесевых растворов и условий деформирования. Так, для эмульсий, содержащих до 5% ПАН-АК, типична стабильная высокодисперсная изотропная морфология, в то время как в эмульсиях с дисперсионной средой раствора ПАН-АК капли раствора целлюлозы чрезвычайно лабильны, и при сдвиге в них формируются ярко выраженные фибриллярные образования [9, 10]. Наиболее спорная ситуация реализуется в области высоких содержаний фаз либо целлюлозного, либо растворов ПАН-АК, которые были отнесены к неформуемым [10] из-за существенно различающихся реологических свойств внешней и внутренней фаз.

В этой связи представляет интерес более детально рассмотреть влияние природы сополимеров ПАН, предыстории получения смесевых растворов с целлюлозой в ММО и реологии эквиконцентрированных растворов на морфологические особенности и свойства образующихся эмульсий. В плане варьирования природы сополимера ПАН удачным выбором может быть тройной сополимер, в котором кроме стандартных сомономеров акрилонитрила и метилакрилата, присутствуют реакционноспособные ионные метилсульфонат-

ные группы (ПАН-МС), способные образовывать высокоэнергетические связи с функциональными группами растворителя [11]. В силу особенностей химического строения ПАН-МС вязкость эквиконцентрированных растворов этого сополимера при близких молекулярных массах на два порядка ниже вязкости растворов ПАН-АК и на порядок ниже вязкости растворов целлюлозы. Сильное взаимодействие ионных сульфонатных групп сополимера ПАН-МС с электронодонорной группой N–O молекул ММО приводит к сложным морфологическим превращениям системы в ходе растворения. Так, на начальной стадии формируется градиентная по концентрации структура полимерного раствора типа “капля в капле” [11].

При повышении температуры происходит полная гомогенизация раствора внутри капель, которые со временем начинают коалесцировать вплоть до формирования относительно гомогенной системы. Для достижения полной однородности необходимо так же, как и в случае растворов ПАН-АК, интенсивное механическое воздействие, например, в результате течения формирующегося раствора через узкие каналы капиллярного вискозиметра, что позволило получить сверхконцентрированные гомогенные растворы, содержащие до 50% ПАН-МС [11].

С целью расширения представлений о возможности получения композиционных прекурсоров на основе целлюлозы и сополимеров ПАН-МС с метилсульфонатными группами в ММО и их свойствах в настоящей работе проведен комплекс исследований способов получения смесевых растворов, обеспечивающих равномерное распределение полимерных сокомпонентов, изучение их структурно-морфологических особенностей и реологии во всем диапазоне составов, а также свойств полученных из них композитных волокон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения 18%-ных растворов на основе ПАН и целлюлозы в ММО использовали порошковую целлюлозу (Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат, Россия) (степень полимеризации 600, содержание влаги ~8%, массовое содержание в сухом остатке α -целлюлозы ~92%) и тройной сополимер ПАН-МС, следующего состава: 93.9% акрилонитрила, 5.8% метилакрилата, 0.3% метилового эфира сульфоновой кислоты ($M_w = 85$ кг/моль) со средним размером частиц 50 мкм (“Good Fellow”, Великобритания). В качестве растворителя ПАН использовали ММО с $T_{пл} = 120^\circ\text{C}$ (содержание воды ~10%), производства компании “Demochem” (Китай). Для ингибирования процессов термоокислительной де-

струкции целлюлозы в систему вводили 0.5% пропилгаллата (“Sigma-Aldrich”, США).

Перед получением прядильных растворов порошки полимеров и растворителя подвергали твердофазной активации согласно методике, описанной в работах [7, 12, 13]. Растворы ПАН, целлюлозы и их смесей в ММО получали на двухшнековом лабораторном смесителе “НААКЕ Minilab II” (Германия) при температуре 120°C и скорости вращения конических шнеков 100 об/мин.

Реологическое поведение смесевых растворов исследовали на ротационных реометрах “НААКЕ MARS 60” (“Thermo Fisher Scientific”, Германия) и “Physica MCR 301” (“Anton Paar”, Австрия). В качестве рабочих узлов использовали пары конус–плоскость диаметром 20 мм и углом между образующей конуса и плоскостью 1 градус в условиях непрерывного деформирования при постоянном напряжении сдвига τ и цилиндр–цилиндр с диаметром цилиндра 9.995 мм и зазором между цилиндром и чашей 0.4205 мм. Для исключения контактов образца с окружающей средой в зазоре узел заливали силиконовым маслом ПМС-100 (Общество с ограниченной ответственностью “Силан”, Россия). Испытания проводили в диапазонах температур 110–130°C, скоростей сдвига 10^{-3} – 10^3 с $^{-1}$ и частот 10^{-1} – 10^2 Гц.

Морфологию растворов изучали с помощью метода поляризационной микроскопии (микроскопы “Boetius”, “VEB Kombinat Nadema”, Германия и “Микромед MC-2-ZOOM Digital”, Россия). Морфологию поверхности и поперечных сколов высушенных целлюлозных пленок исследовали методом низковольтной растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе “FEI Scios” (США) при ускоряющем напряжении менее 1 кВ в режиме вторичных электронов.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре “IFS-66 v/s Bruker” (скан. 50, разрешение 2 см $^{-1}$, диапазон 4000–600 см $^{-1}$) в режиме НПВО (ATR) на приставке с кристаллом Ge. Спектры обрабатывали с помощью программного пакета OPUS-7.

Формование целлюлозных и композиционных прекурсоров проводили на капиллярном реометре с диаметром капилляра 0.5 мм и длиной 5 мм, оснащенном системой приемки волокна, Rheoscore 1000 (“CEAST”, Италия). Процесс проводили сухо-мокрым методом в водную осадительную ванну.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали оптические исследования, полученные смесевые растворы во всем диапазоне составов являются эмульсиями. Термодинамическая несовместимость полимеров играет определяющую роль и в несовместимости их растворов,

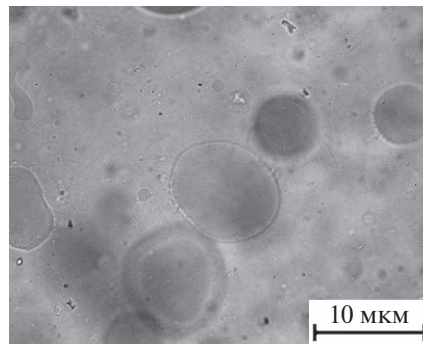


Рис. 1. Микрофотография эмульсии в ММО состава 90% раствор целлюлозы–10% раствор ПАН-МС.

причем в одном растворителе. Кроме того, большая разница в вязкости растворов приводит к появлению многообразных морфологических эффектов. В качестве примера на рис. 1 показана эмульсия состава 90% раствора целлюлозы–10% раствора ПАН-МС, полученная на предметном столике поляризационного микроскопа, т.е. в отсутствие сдвигового деформирования, в которой капли дисперсной фазы раствора ПАН-МС имеют практически сферическую форму.

Для достижения равномерного распределения частиц дисперсной фазы и соответственно преодоления влияния существенной разницы в вязкости и упругости фаз эмульсии и межфазного натяжения необходимо приложение больших механических напряжений, что достигается использованием для растворения лабораторного двухшнекового экструдера. За один проход при 120°C были получены 18%-ные гомогенные эмульсии растворов целлюлозы и тройного сополимера ПАН-МС в ММО почти во всем диапазоне составов. Морфология всех полученных эмульсий практически однотипна и имеет микрогетерогенную текстуру вне зависимости от фазового состава (рис. 2).

Так как эти эмульсии планируется использовать как прядильные растворы, важно проследить, насколько степень дисперсности стабильна в процессе переработки при повышенных температурах. Как оказалось, при термообработке эмульсий их морфология изменяется, причем в разной степени в зависимости от фазового состава. Так, при термостатировании эмульсии состава 90% раствора целлюлозы–10% раствора ПАН-МС на предметном столике микроскопа при 130°C в отсутствие сдвига в течение 30 мин ее морфология сохраняется (рис. 3а), что обусловлено, вероятно, высокой вязкостью и структурированностью целлюлозной дисперсионной среды. При термостатировании эмульсий с преобладанием более лабильной дисперсионной среды (системы состава 10% раствора целлюлозы–90% раствора

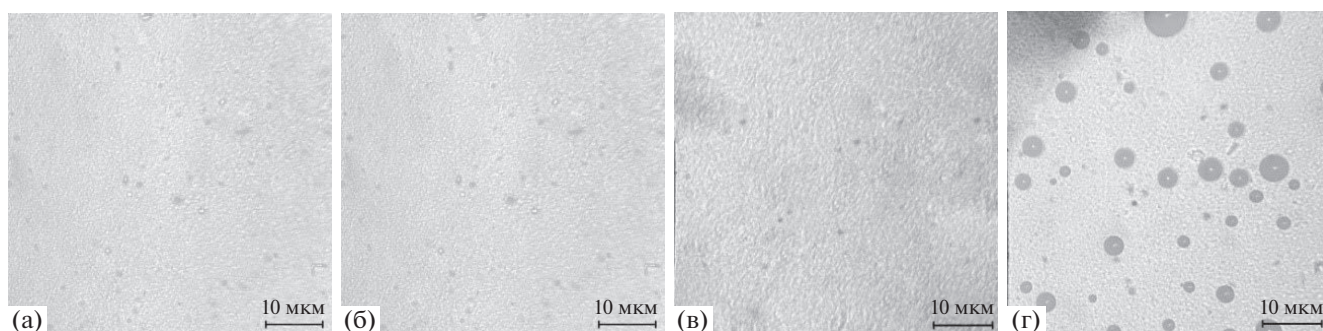


Рис. 2. Микрофотографии эмульсий растворов целлюлоза-ПАН в ММО состава 90 : 10 (а), 80 : 20 (б), 20 : 80 (в) и 10 : 90 мас. % (г).

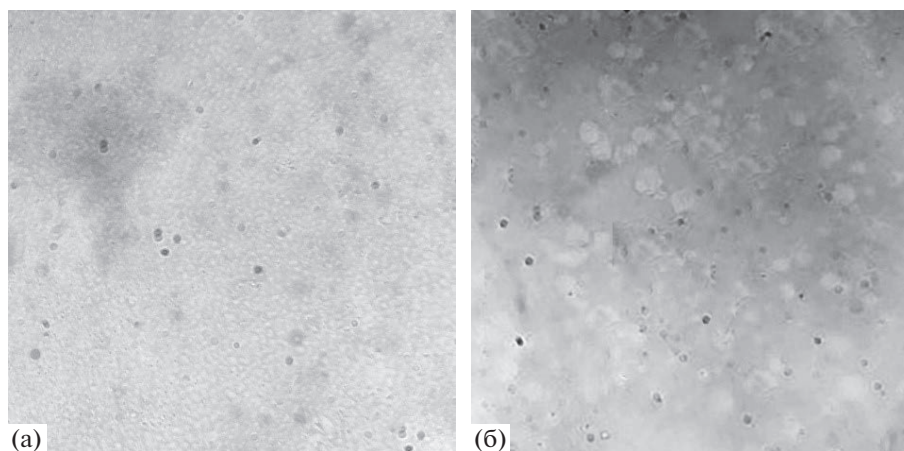


Рис. 3. Микрофотография эмульсий растворов целлюлозы и ПАН в ММО состава 90 : 10 (а) и 10 : 90 (б) после термостатирования при 130°C в течение 30 мин.

ПАН-МС) происходит коалесценция капель раствора целлюлозы с сохранением ими сферической формы (рис. 3б).

Кроме стабильности, важным аспектом данной проблемы является эволюция морфологии эмульсионных композиций при различной доле дисперсной фазы раствора ПАН-МС в условиях интенсивного сдвига. Морфология эмульсий разного состава после течения через капилляр вискозиметра показана на рис. 4. Как видно на микрофотографии (рис. 4а), в эмульсии с 30% фазы раствора ПАН-МС формируются фибриллы с диаметром не более 1 мкм. Возникает вопрос, какой фазе они принадлежат: целлюлозной или ПАН? Экструдаты раствора целлюлозы с концентрацией до 25% в ММО оптически изотропны. Можно было бы ожидать, что в эмульсиях данного состава именно капли дисперсной фазы раствора ПАН формируют фибриллы, тем более что увеличение содержания низковязкой фазы раствора сополимера ПАН-МС в экструдруемой системе до 50% приводит к еще более регулярным фибриллярным образованиям (рис. 4б).

Однако гипотезу о природе фибрилл как деформированных каплях раствора ПАН опровергает СЭМ-микрофотография пленки, полученной из эмульсии, содержащей 10% раствора ПАН (рис. 5).

На микрофотографии смесового образца видно присутствие сфер и/или их отпечатков размером от 0.2 до 1 мкм. Логично предположить, что сферические образования принадлежат изначально каплям дисперсной фазы раствора ПАН-МС, которые не претерпели никакого изменения формы при деформировании тонкого слоя эмульсии и в таком виде оказались в пленке.

Эти результаты заставляют обратиться к анализу поведения целлюлозной фазы в смесевых растворах и волокнах и обсудить еще раз известную проблему целлюлозных волокон Лиоцелл [14], а, именно, образование и отщепление фибрилл с поверхности волокна. В таком волокне в отличие от традиционных вискозных волокон вследствие высокой ориентации аморфных областей, имеющих по некоторым данным [15] элементы мезофазной структуры, наблюдается по-

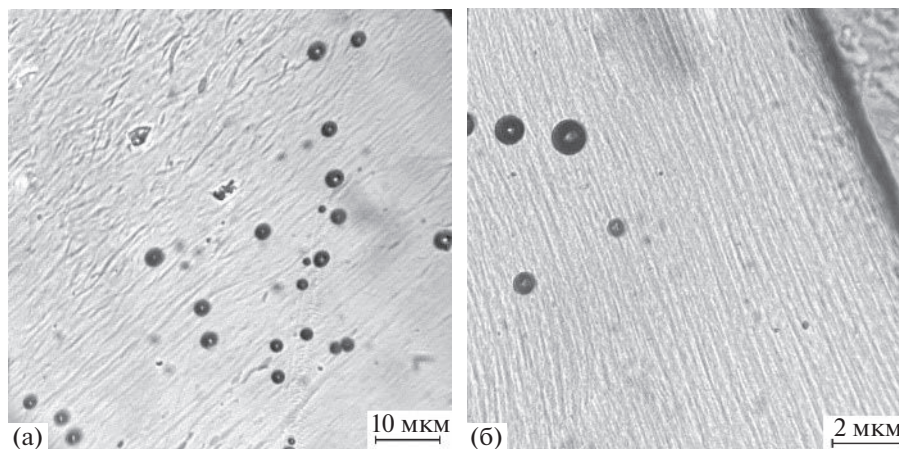


Рис. 4. Оптические микрофотографии эмульсий состава 70% раствора целлюлозы—30% раствора ПАН после течения через капилляр вискозиметра диаметром 0.5 мм (а) и 50% раствора целлюлозы—50% раствора ПАН-МС (б). Темные точки — пузырьки воздуха.

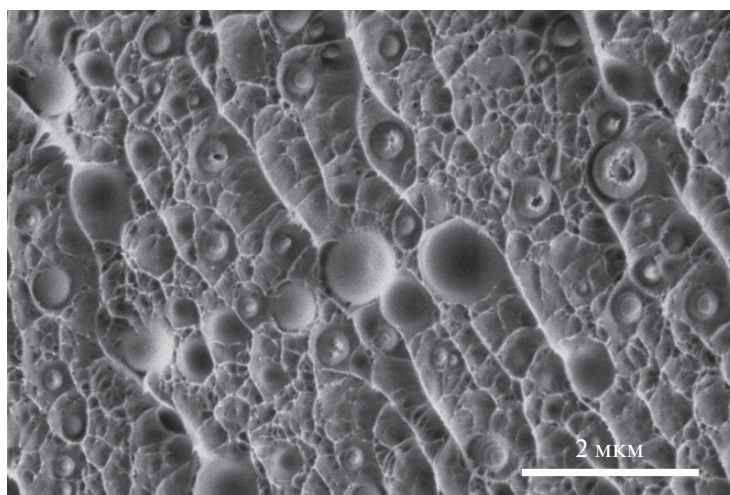


Рис. 5. Морфология внутренней части пленки, сформованной из эмульсии, содержащей 18% полимеров, с соотношением 90% раствора целлюлозы—10% раствора ПАН после надреза и последующего разрыва образца.

вышение кажущейся кристалличности в продольном направлении. Это приводит, с одной стороны, к лучшей упорядоченности, но, с другой стороны, уменьшает вероятность образования поперечных связей с соседними аморфными областями и соответственно увеличивает склонность системы к фибрилляции.

Для сопоставления эффектов фибрилляции в целлюлозных волокнах Лиоцелл и композитном волокне последние были получены путем сухомокрого формования эмульсий в водную осадительную ванну. В волокне Лиоцелл локально ограниченное отщепление фибриллярных элементов от поверхности происходит в основном при механическом воздействии на волокно во влажной среде, а в полученном смесевом волокне

(рис. 6) оно проявляется сразу же после его сушки.

В этой связи следует еще раз подчеркнуть, что если растворы целлюлозы в ММО изотропны при деформировании, то добавление к ним раствора ПАН-МС в том же растворителе приводит к ощутимой фибрилляции эмульсии при сдвиге. Таким образом, в процессе получения смесевых растворов целлюлозы и ПАН-МС в ММО образуется эмульсия, способная текстурироваться при течении, образуя фибриллы, ориентированные в направлении потока.

Данный эффект наглядно проявляется при увеличении содержания ПАН-МС в системе до 80%, поскольку способствует появлению еще более организованной фибриллярной морфологии деформируемой эмульсии (рис. 7а) и выделенной

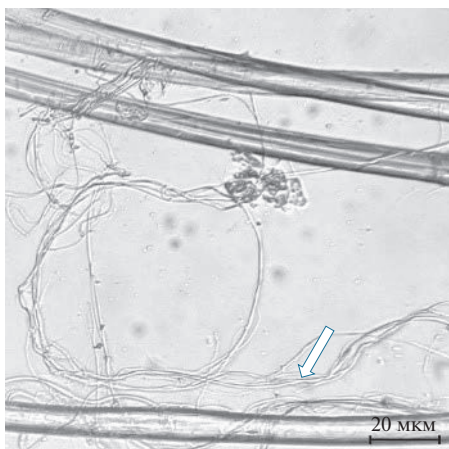


Рис. 6. Микрофотография отмытого от растворителя и высушенного волокна, полученного из эмульсии состава 50% раствора целлюлозы–50% раствора ПАН. Стрелкой показаны отщепленные фибриллы.

из волокон целлюлозной фазы. Как и в предыдущем случае, ПАН-МС был удален растворением в ДМФА, а нерастворенная целлюлозная фракция оказывается представленной в виде тонких протяженных микрофибрилл с диаметром порядка 1 мкм (рис. 7б).

Для выявления структурно-химических особенностей, получаемых из эмульсий композиционных волокон, такие волокна были исследованы методом ИК-спектроскопии. В качестве основного образца рассмотрена структура композитных волокон, содержащих 60% ПАН-МС и 40% целлюлозы, которые были сформованы при 120°C в двух режимах: образец 1 – сразу после перехода рабочей эмульсии в вязкотекучее состояние при достижении 120°C, и образец 2 – после 30-минутного термостатирования эмульсии при

этой температуре. Выбор такого временного профиля обусловлен не столько попыткой анализа изменения морфологии эмульсий, сколько возможностью слежения за химическими превращениями в макромолекулах ПАН, в частности, циклизацией нитрильных групп, отмеченной ранее в работе [16].

На рис. 8 представлены ИК-спектры ПАН-МС и исследуемых композитных волокон, зарегистрированные при комнатной температуре. Спектры смесевых волокон не являются суперпозицией спектров ПАН-МС и целлюлозы и, хотя все характеристические полосы полимеров сохраняются, спектральная картина смесевых волокон несколько изменяется.

Спектры смесевых волокон одинакового состава, но с разной предысторией существенно различаются между собой. В спектре волокна 2, полученного после 30 мин термостатирования при 120°C (рис. 8а, спектр 2) происходит значительное падение интенсивности и небольшой сдвиг максимума в область длинных волн полосы валентных колебаний ОН связей целлюлозы при 3378 см⁻¹. Это является признаком участия гидроксильных групп целлюлозы в формировании новых водородных связей помимо присущих собственно целлюлозе. Интенсивная широкая полоса от связей С–О–С целлюлозы при 1038 см⁻¹ (рис. 8б) в спектре смесового волокна 1 значительно расщеплена по сравнению со спектром самой целлюлозы, а в спектре волокна 2 эта полоса становится менее интенсивной и с иной степенью расщепления, что также указывает на высокую степень ассоциации групп –ОН с функциональными группами ПАН-МС. Прямым доказательством образования новых водородных связей целлюлозы именно с эфирными группами ПАН-МС является изменение относительной интенсивности полосы валентных колебаний связей

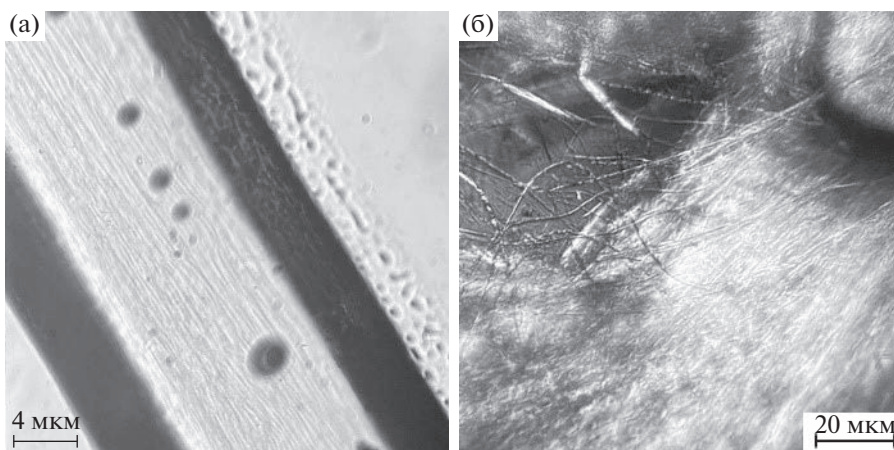


Рис. 7. Микрофотографии свежеформованного экструдата, полученного из эмульсии состава 20% раствора целлюлозы–80% раствора ПАН (а) и сформованного из нее волокна после удаления ПАН-МС (б).

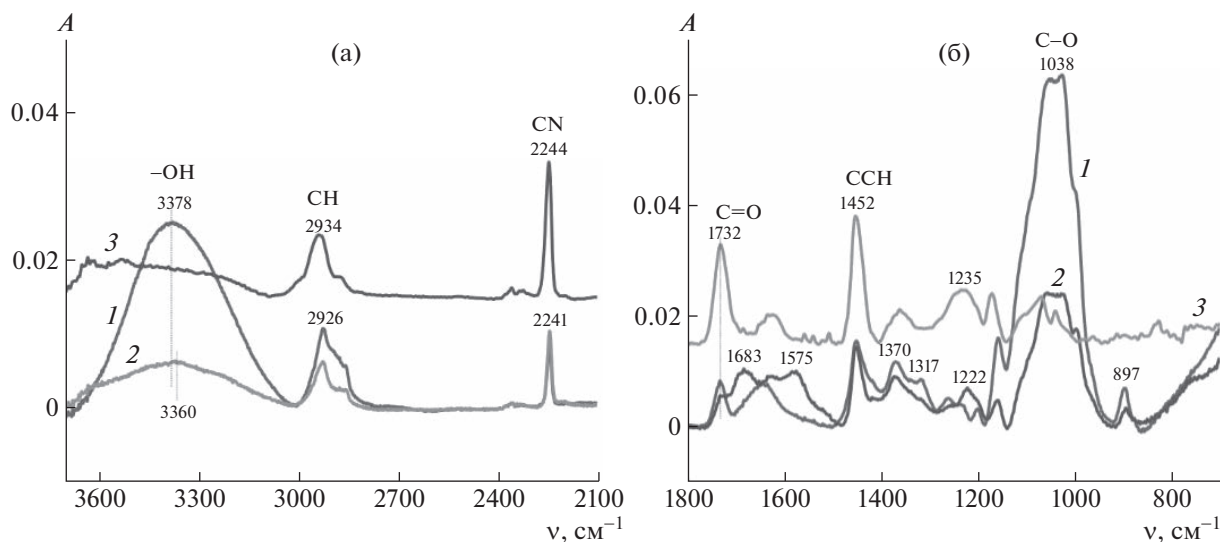
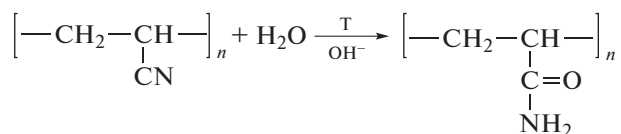


Рис. 8. Сравнение ИК-спектров смесевых волокон 60% ПАН-МС— 40% целлюлозы, сформованных при 120°C: 1 — сразу после перехода в вязкотекучее состояние, 2 — после термостатирования в течение 30 мин при 120°C, 3 — ПАН-МС в области валентных колебаний групп ОН, СН и —С≡N (а) и С=О и С—О (б).

С=О при 1732 см⁻¹ в составе метилакрилатной группы ПАН-МС. Так, в образце 1 интенсивность полосы при 1732 см⁻¹ падает (рис. 8), а в образце 2 она практически исчезает и проявляется только в виде небольшого плеча на вновь появившейся полосе при 1683 см⁻¹.

К сожалению, наиболее реакционноспособные метилсульфонатные группы сополимера ПАН-МС, лежащие в области 800–1100 см⁻¹, в смесевых образцах не идентифицируются, так как они полностью перекрываются интенсивными полосами валентных колебаний групп ОН целлюлозы, поэтому их вклад в систему реализующихся водородных связей пока не обсуждается.

Одновременно с новой полосой 1683 см⁻¹ в спектре волокон 2 возникает еще одна полоса 1575 см⁻¹, которые хорошо совпадают с полосами Амид I и Амид II в первичных амидах [17]. Такие изменения при переходе от спектра 1 к спектру 2 могут объясняться протеканием во время термостатирования эмульсии наряду с формированием новых водородных связей и реакции гидролиза ограниченного числа нитрильных групп в ПАН-МС с образованием амидных групп:



Хорошо известно, что щелочной гидролиз ПАН легко проходит даже при более низких температурах. Необходимые для протекания гидролиза молекулы воды выделяются в процессе термостатирования из целлюлозы, равновесная влажность

которой равна 8–10%, а слабощелочную среду обеспечивает присутствие ММО. Возможно, по этой причине, а также из-за весьма вероятной частичной циклизации нитрильных групп, их характеристическая полоса при 2244 см⁻¹ в сформованном волокне снижается по интенсивности и сдвигается до 2241 см⁻¹.

Количество возникающих амидных звеньев можно оценить по сравнению интенсивностей полос Амид I (1683 см⁻¹) и полосы 1732 см⁻¹ от связей С=О в метилакрилатных звеньях в составе ПАН-МС. Известно, что интенсивность полосы 1680 см⁻¹ в спектре акриламида в 2.3 раза выше интенсивности полосы в 1735 см⁻¹ в спектре метилакрлата, так что при равных интенсивностях этих полос в спектре сополимера молярное содержание амидных звеньев будет в 2.3 раза меньше, чем звеньев метилакрлата. В спектре смесевых волокон (рис. 8б) интенсивность полосы 1680 см⁻¹ (от амидных звеньев) в 1.8 раза выше, чем интенсивность полосы 1735 см⁻¹ (от метилакрилатных звеньев). Поскольку в ПАН-МС содержание метилакрилатных звеньев не превышает 6%, простые вычисления показывают, что содержание образующихся в ходе гидролиза амидных групп в смесевых волокнах, сформованных после термостатирования прядильных эмульсий в течение 30 мин, не превышает 4.5%.

Вновь возникшие в результате гидролиза нитрильных групп амидные звенья, также способны легко образовывать водородные связи с гидрофильными группами —ОН целлюлозы. Такие нековалентные связи между сложноэфирными или амидными группами ПАН и гидроксильными

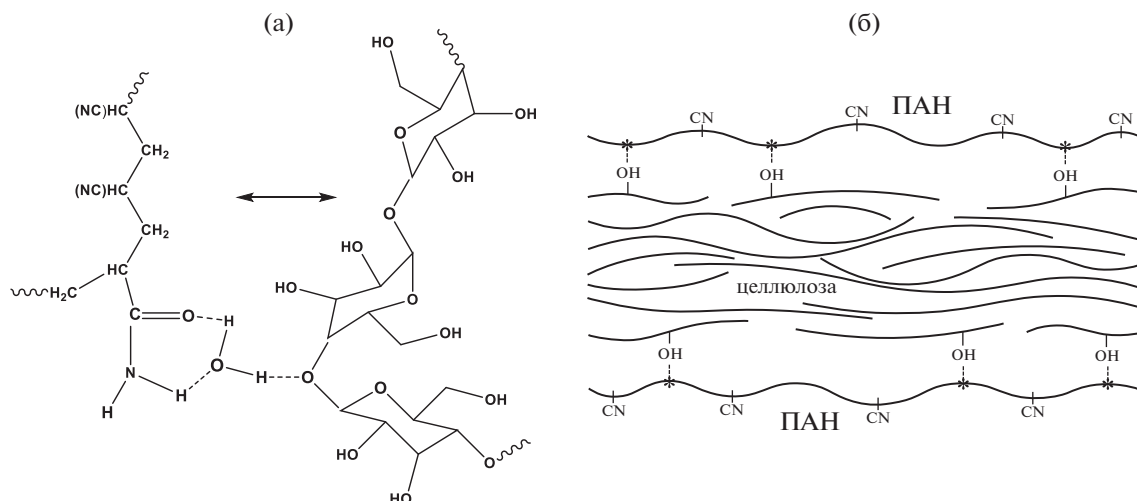


Рис. 9. Схемы формирования ассоциированных участков между амидными группами (в качестве примера) макромолекул ПАН-МС и целлюлозы (а) и ассоциата между двумя полимерами, где звездочками указаны акрилатные или амидные группы (б).

или гликозидными группами целлюлозы могут возникать либо напрямую, либо, как показали квантово-химические расчеты в работе [18], через молекулы воды, прочность таких связей значительно возрастает, если ассоциация происходит через воду, как показано на рис. 9а. Появление небольшого числа нековалентных, достаточно прочных сшивок между цепями полимеров ПАН-МС и целлюлозы приводит к изменению конформации полимерных цепей (рис. 9б), тем более, что участки цепей, не связанных водородными связями, за счет различий в гидрофильности будут отталкиваться друг от друга.

Конформационные изменения в цепях целлюлозы, возникающие в ходе термостатирования прядильных эмульсий в течение 30 мин (рис. 8б, спектр 2), должны приводить к определенной аморфизации по сравнению с целлюлозой в составе волокон, полученных без термостатирования эмульсий (рис. 8б, спектр 1). В табл. 1 приведены данные по абсолютным и относительным интенсивностям отдельных полос в спектрах образцов 1 и 2, которые позволяют оценить изменение степени кристалличности целлюлозы в смешанных волокнах.

В качестве полосы, используемой как внутренний стандарт, была выбрана полоса 1452 см^{-1} , относящаяся к плоским деформационным колебаниям групп CH_2 , которая мало изменяет интенсивность в спектрах 1 и 2 (рис. 8б), поскольку основной вклад в нее вносят колебания этих групп в основной цепи ПАН-МС. Как показано в работе [19], полоса 1380 см^{-1} в ИК-спектрах целлюлозы чувствительна к степени кристалличности, а полоса 900 см^{-1} , напротив, более интенсивно проявляется в аморфизованных образцах целлюлозы. Абсолютные и относительные интенсивности аналитических полос 1452 , 1370 и 897 см^{-1} были рассчитаны по предварительно приведенным к одинаковым базовым линиям спектрам образцов смешанных волокон и представлены в табл. 1. Из этих данных следует, что степень кристалличности образца 2 снижается на 16%, а степень аморфизации возрастает на такую же величину по сравнению с волокнами, полученными без предварительного термостатирования смеси растворов полимеров.

Можно полагать, что Н-связи, прежде всего, образуются между гидроксильными группами целлюлозы и алкилакрилатными, карбоксилат-

Таблица 1. Абсолютные и относительные интенсивности аналитических полос в спектрах

Спектры рис. 8б	$D_{\text{абс}}$ полос ИК			$\frac{D_{1370}}{D_{1452}}$	$\frac{D_{897}}{D_{1452}}$
	1452 см^{-1}	1370 см^{-1}	897 см^{-1}		
1	1.52	1.16	0.52	0.76	0.34
2	1.35	0.87	0.53	0.64	0.39

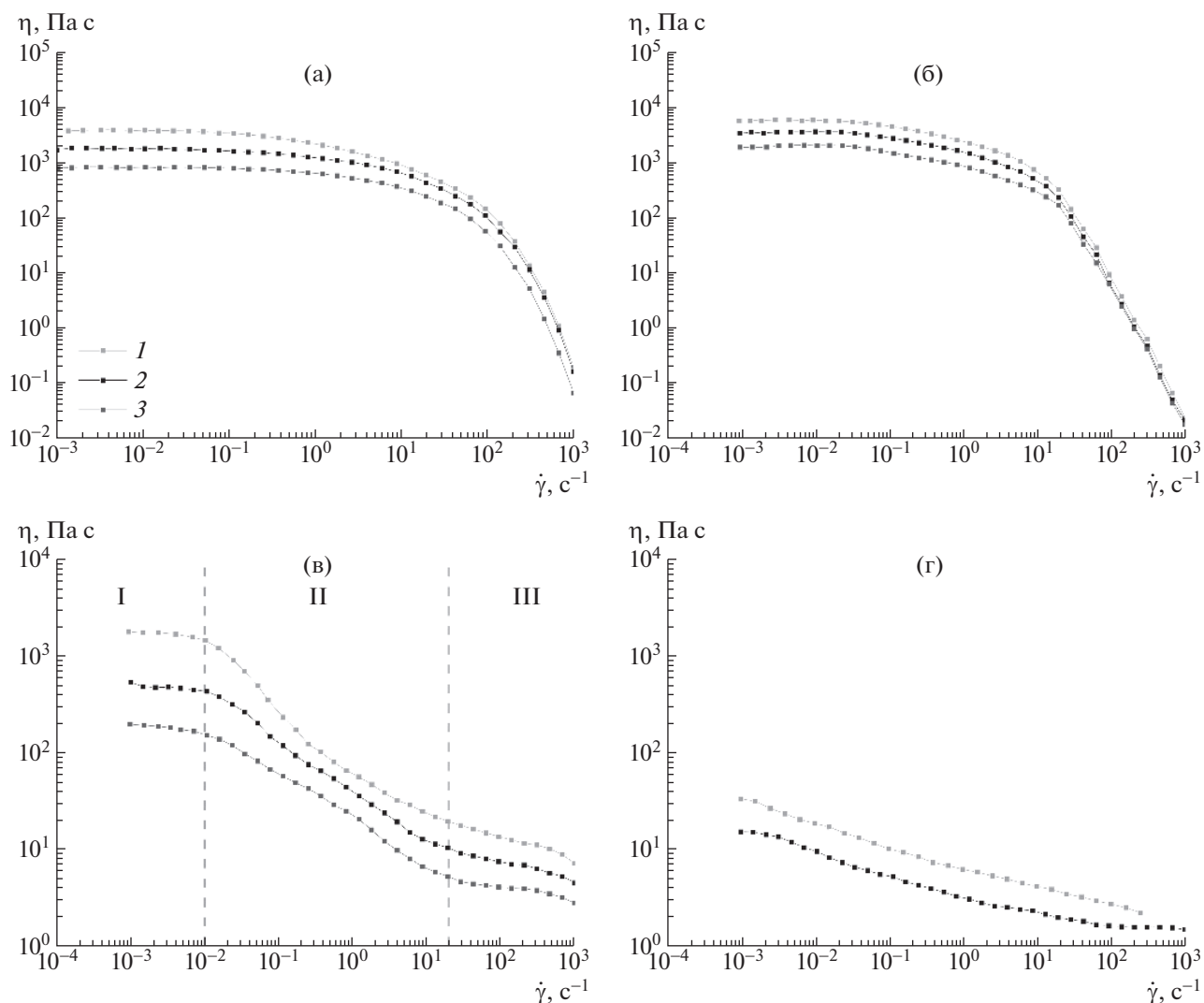


Рис. 10. Кривые течения 18%-ных эмульсий растворов целлюлозы и ПАН состава 100 : 0 (а), 80 : 20 (б), 20 : 80 (в) и 0 : 100 (г). $T = 110$ (1), 120 (2) и 130°C (3). Пояснения в тексте.

ными и/или возникшими при термостатировании растворов амидными группами ПАН-МС. При этом макромолекулы целлюлозы оказываются окруженными макромолекулами ПАН, причем сформированные макромолекулярные ассоциаты имеют слабую поперечную связность из-за гидрофобного отталкивания нитрильных групп, превалирующих в составе сополимера ПАН. Именно по этой причине эмульсия текстурируется, т.е. появление оптической “полосатости” при течении обусловлена не деформацией капель дисперсной фазы, когда ею является либо раствор ПАН, либо раствор целлюлозы, а специфическим межмакромолекулярным взаимодействием между полимерами, усиливающим продольную связность макромолекул и ослабляющим контакты в трансверсальном направлении.

Проанализированные ИК-спектры композитных образцов позволяют подтвердить такой механизм фибрилляции композиций. Кроме того, в ходе такой ассоциации изменяется конформационный набор макромолекул, что приводит к некоторой аморфизации целлюлозы.

Морфология исследуемых смесевых растворов, определяемая термодинамической несовместимостью полимеров, межмакромолекулярными взаимодействиями полимеров, фазовым составом, температурой и сдвиговыми деформациями, должна определять и характер течения исследуемых систем. В этой связи определенное соотношение между вязкостью и упругостью в прядильных системах является ключевым фактором успешного формирования волокон. Начнем с анализа вязкостных свойств. На рис. 10 представле-

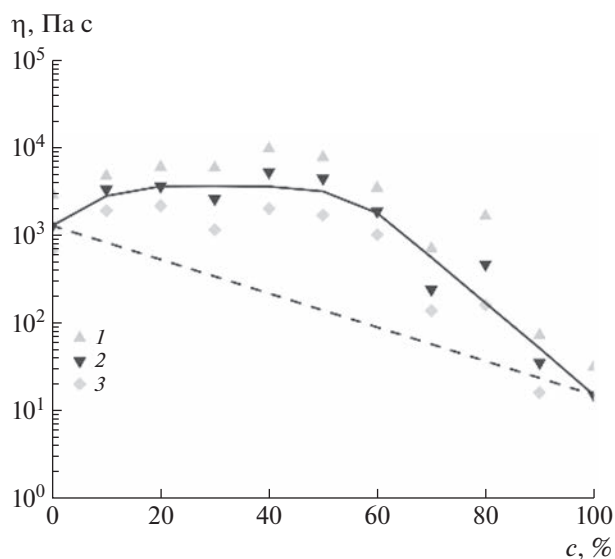


Рис. 11. Зависимость вязкости 18%-ных эмульсий растворов целлюлозы и ПАМ от концентрации раствора ПАМ при 110 (1), 120 (2) и 130°C (3); скорость сдвига 0.1 с^{-1} .

ны кривые течения смесевых растворов при температуре 110–130°C.

Характер кривых течения исследуемых смесевых растворов зависит от преобладания в смеси либо высоковязкого, либо низковязкого компонента, а форма кривых течения при разных температурах практически аналогична. Раствор, содержащий 18% целлюлозы (рис. 10а), проявляет неньютоновское течение с протяженной областью наибольшей ньютоновской вязкости. Подобный характер поведения с постепенным сокращением области наибольшей ньютоновской вязкости и увеличением величины напряжения, отвечающего переходу к неньютоновскому течению, наблюдается и для 80%-ного содержания раствора целлюлозы (рис. 10б) и сохраняется вплоть до 50%-ного содержания. При этом введение в целлюлозный раствор раствора ПАМ-МС вызывает некоторый рост вязкости эмульсий по сравнению с раствором целлюлозы.

Принципиального изменения вида кривых течения не происходит и в эмульсиях с преобладающим содержанием низковязкого раствора ПАМ-МС т.е. при переходе раствора ПАМ-МС из дисперсной фазы в дисперсионную среду. Так, как видно на рис. 10в, при соотношении растворов ПАМ-МС— целлюлоза, равном 80 : 20, при низких напряжениях сдвига система также проявляет ньютоновское поведение (I), однако структура этих растворов более лабильна и уже при скорости сдвига 10^{-2} с^{-1} наступает аномалия вязкости (II). Под воздействием более высоких скоростей

данная эмульсия, по-видимому, изменяет морфологию, в результате чего падение вязкости становится менее интенсивным (область III).

Полученные в широком диапазоне температур и концентраций кривые течения, позволили построить концентрационные зависимости вязкости с шагом по концентрации 10% при разной температуре (рис. 11).

Все концентрационные зависимости вязкости смесевых растворов характеризуются положительным отклонением от значений вязкости, отвечающих правилу логарифмической аддитивности, причем масштаб отклонения возрастает при с повышением доли ПАМ-МС до 50–60%. Подобное поведение свидетельствует о протекании в растворах обсужденных выше специфических взаимодействий между функциональными, полярными группами целлюлозы и ПАМ, что приводит к возрастанию вязкости эмульсий.

Нельзя исключить влияния на вязкость также морфологического фактора, который всегда следует иметь в виду при анализе реологии гетерофазной системы. Согласно проведенным морфологическим исследованиям, 18%-ные смесевые растворы представляют собой микрогетерогенные эмульсии с высокоразвитой межфазной поверхностью вплоть до 50%-ного содержания ПАМ-МС. При дальнейшем увеличении содержания фазы раствора ПАМ-МС характер течения определяется преобладающей низковязкой дисперсионной средой, в то время как диспергированные капли высоковязкой фазы целлюлозного раствора трансформируются в нитевидные фибриллы. Кроме того, нельзя также не учитывать и влияние химических превращений ПАМ. Совокупность этих факторов, несмотря на наличие специфических взаимодействий между компонентами, приводит к снижению вязкости системы, которая, тем не менее, остается выше аддитивных значений.

Исходя из сравнительного анализа вязкости смесевых растворов, следует, что факторами, определяющими реологические свойства, являются их морфологические особенности и межмакромолекулярные взаимодействия.

Изучение реологических свойств эмульсий с полимерными фазами в режиме стационарного сдвига всегда сопряжено с деформированием капли и влиянием их формы как на величину межфазного взаимодействия, так и на гидродинамическое сопротивление. Более чувствителен к нативной структуре эмульсий метод малоамплитудных сдвиговых колебаний при различных частотах. Полученные зависимости модулей упругости G' и потерь G'' от частоты в интервале температур 110–130°C приведены на рис. 12.

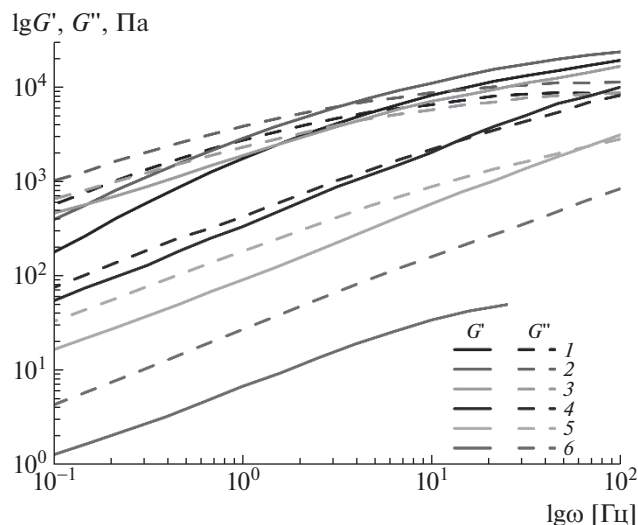


Рис. 12. Частотная зависимость модулей упругости G' (сплошные линии) и потерь G'' (штриховые) эмульсий растворов целлюлозы и ПАН-МС состава 100 : 0 (1), 20 : 80 (2), 40 : 60 (3), 60 : 40 (4), 80 : 20 (5) и 0 : 100 (6).

В областях составов с преобладанием либо высоковязкой фазы целлюлозы, либо низковязкой фазы раствора ПАН-МС, величины модулей потерь G'' превосходят значения модулей упругости G' , что свидетельствует о вязком поведении исследуемых систем. В случае раствора целлюлозы в качестве дисперсионной среды при частотах кроссовера в диапазоне 8–10 Гц модуль упругости начинает превышать модуль потерь, и деформирование приводит уже к упругому отклику системы. Наиболее интересно поведение эмульсий с 40–60% той и другой фаз, для которых модули упругости и потерь практически равны по величине, и это обстоятельство позволяет считать данные составы соответствующими области инверсии фаз. При дальнейшем повышении содержания лабильной низковязкой фазы раствора сополимера ПАН-МС наблюдается уменьшение абсолютных значений модулей. Тем не менее, поскольку модуль упругости отличен от нуля, эмульсии остаются вязкоупругими системами.

Для полученных частотных зависимостей модулей были рассчитаны значения тангенсов угла наклона модулей упругости и потерь, которые варьируются от 0.5 до 0.9 для G' и от 0.35 до 0.75 для G'' . Эти величины существенно ниже, чем для области линейной вязкоупругости; это свидетельствует о сильном структурировании данных систем, что типично для полимерных эмульсий.

На основе динамических исследований получены зависимости модуля упругости G' и модуля потерь G'' (при общей концентрации полимеров

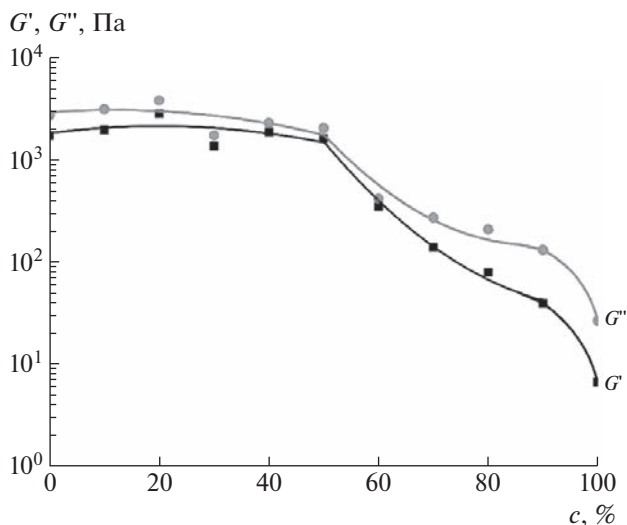


Рис. 13. Зависимость модулей упругости G' и потерь G'' эмульсий от содержания в системе раствора ПАН-МС при температуре 120°C и общей концентрации полимеров 18% ($\omega = 1$ Гц).

18% при $\omega = 1$ Гц в зависимости от содержания фазы раствора ПАН-МС (рис. 13).

Как уже указывалось, при данной частоте во всем исследуемом интервале составов модуль потерь превышает модуль упругости, что свидетельствует о доминировании в смесевых растворах вязкостных свойств над упругими. Особая точка равенства модулей локализована при соотношении растворов компонентов 50 : 50. Однако, если для эмульсий с содержанием матричной целлюлозной фазы до 50% значения модулей изменяются незначительно, то увеличение в смеси низковязкой фазы раствора ПАН-МС приводит к снижению вязкоупругих характеристик системы с преобладающей скоростью уменьшения G' .

Как следует из сопоставления рис. 11 и 13, в ходе концентрационных зависимостей вязкости и компонент комплексного динамического модуля упругости вне зависимости от того, деформируются ли образцы непрерывно с постоянной скоростью или в динамическом режиме с периодическим воздействием, не вызывающем кардинального разрушения структуры, наблюдается определенное соответствие. Тем не менее, в динамических экспериментах более четко выражена область инверсии фаз и роль дисперсионной среды в вязкоупругости систем.

Наиболее наглядно трансформация вязкоупругих свойств при изменении фазового состава отражается на величине тангенса угла механических потерь ($\tan \delta = G''/G'$), зависимость которого

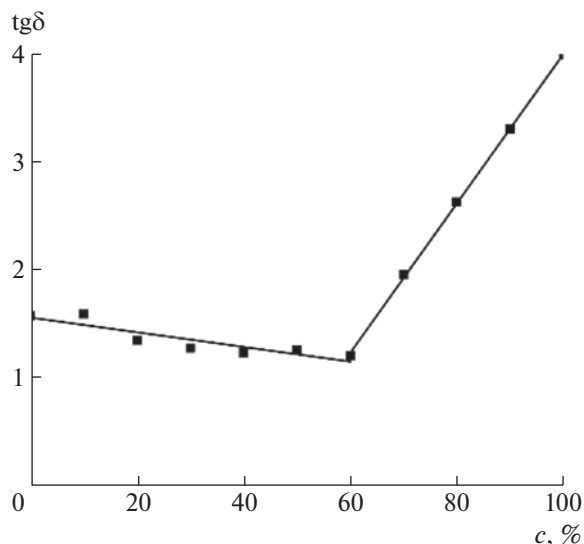


Рис. 14. Концентрационная зависимость тангенса угла механических потерь.

от содержания в эмульсиях раствора ПАН-МС представлена на рис. 14.

Полученная зависимость четко делится на две области: до ~60%-ного содержания раствора ПАН-МС наблюдается снижение значений тангенса, т.е. увеличение доли упругости в реологическом отклике; для второй области значения тангенса резко возрастают, т.е. наблюдается повышение текучести за счет доминирования низковязкой непрерывной фазы ПАН-МС.

Таким образом, в процессе получения смесевых растворов целлюлозы и ПАН-МС в ММО и их формования между функциональными группами полимеров возникают водородные связи, преимущественно между гидроксильными группами целлюлозы и эфирными, амидными и карбоксилатными группами ПАН. Важно, что эти процессы протекают при сохранении уровня вязкоупругих свойств, позволяющих успешно проводить формование волокон. Следовательно, подбирая определенные температурно-временные параметры процессов растворения и формования смесевых растворов можно регулировать процесс фибрилляции фазы целлюлозы, что дает возможность рассматривать композитные волокна не только как текстильные материалы с определенной комбинацией хлопкоподобных и шерстеподобных свойств, но и как перспективные прекурсоры углеродных волокон.

Проведенный комплекс исследований смесевых растворов целлюлозы и сополимеров ПАН в ММО позволил установить следующее:

— высокая эффективность перемешивания смесевой композиции в двухчервячном лабораторном экструдере дала возможность получить

18%-ные смесевые растворы целлюлозы и сополимера ПАН-МС в ММО с высокой однородностью распределения фаз в объеме и однотипной микрогетерогенной морфологией;

— при введении раствора ПАН-МС в раствор целлюлозы происходит перераспределение межмолекулярных взаимодействий в композиционной жидкой системе, приводящее к проявлению фибриллярной морфологии при течении, сохраняющейся вплоть до содержания раствора ПАН-МС 90%;

— фибрилляция происходит в результате специфического взаимодействия полимерных компонентов: гидроксильные группы целлюлозы взаимодействуют с метилакрилатными, образованными амидными и, возможно, метилсульфонатными группами, формируя ассоциаты с повышенной продольной прочностью и с ослабленной в поперечном направлении (за счет гидрофобного отталкивания нитрильных групп или неполярных фрагментов, связанных с ними молекул ММО);

— характер реологического поведения смесевых систем является прямым следствием их фазового состава, специфических взаимодействий между полимерными сокомпонентами и структурно-морфологических превращений.

Авторы выражают благодарность Н.А. Архаровой за помощь в исследовании структурных особенностей образцов методом РЭМ.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mikhailov N.V., Ukhanova Z.V., Karetina T.I. // *Fibre Chem.* 1959. № 1. P. 18.
2. Mikhailov N.V., Smirnova B.N., Nessonova G.D. // *Fibre Chem.* 1971. V. 2. № 4. P. 314.
3. Iovleva M.M., Smirnova V.N., Budnitskii G.A. // *Fibre Chem.* 2001. V. 33. P. 262.
4. Hattori M., Yamazaki H., Saito M., Hisatani K., Okajima K. // *Polym. J.* 1996. № 28. P. 594.
5. Zhang J., Yamagishi N., Gotoh Y. // *Cellulose*. 2019. V. 26. P. 889.
6. Byrne N., Leblais A., Fox B. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 3424.
7. Golova L.K. // *Fibre Chemistry*. 1996. V. 28. № 1. P. 5.
8. Куличихин В.Г., Голова Л.К. Растворы целлюлозы в оксидах третичных аминов: межмолекулярные взаимодействия, структура, реология. Научные основы химической технологии углеводов. М.: Изд-во ЛКИ, 2008.
9. Makarov I.S., Golova L.K., Kuznetsova L.K., Rebrov A.V., Berkovich A.K., Skvortsov I.Yu., Kulichikhin V.G. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. P. 1351.

10. *Golova L.K., Makarov I.S., Vinogradov M.I., Kuznetsova L.K., Kulichikhin V.G.* // *Polymer Science A*. 2018. V. 60. № 6. P. 756.
11. *Golova L.K., Bondarenko G.N., Makarov I.S., Kuznetsova L.K., Vinogradov M.I., Kulichikhin V.G.* // *Polymer Science A*. 2020. V. 62. № 6. P. 597.
12. Пат. 1645308 Россия. 1992.
13. Пат. 2541473 Россия. 2014.
14. *Zhang W., Okubayashi S., Bechtold T.* // *Cellulose*. 2005. V. 12. P. 267.
15. *Fink H.P., Weigel P., Purz H.J., Ganster J.* // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. P. 1473.
16. *Kulichikhin V., Golova L., Makarov I., Bondarenko G., Makarova V., Ilyin S., Skvortsov I., Berkovich A.* // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 92. P. 326.
17. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 26.
18. *Feldstein M.M., Kiseleva T.I., Bondarenko G.N., Kostina J.V., Singh P., Cleary G.W.* // *J. App. Polym. Sci.*, 2009. V. 112. P. 1142.
19. *Nelson M.L., O'Connor R.T.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1964. V. 8. P. 1325.

УДК 541.64:547.458.8

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИУРЕТАНИМИДОМ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ИХ РАСТВОРОВ В ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ

© 2023 г. Д. Л. Буслаев^а, А. Л. Диденко^а, А. М. Бочек^{а,*}, В. В. Кудрявцев^а, В. Е. Смирнова^а,
И. В. Гофман^а, И. В. Абалов^а, В. Е. Юдин^а, В. К. Лаврентьев^а

^аИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: abochek@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2023 г.

После доработки 03.05.2023 г.

Принята к публикации 17.05.2023 г.

Получены композиционные пленки метилцеллюлозы с полиуретанимидом. При содержании в пленках полиуретанимида больше 50% наблюдается фазовое разделение полимеров. Методами динамического механического анализа и рентгеноструктурного анализа изучены структурная организация пленок и определены температуры релаксационных переходов, а также исследованы механические характеристики композиционных пленок.

DOI: 10.31857/S2308112023700487, EDN: TYUAOR

Одним из способов создания полимерных композитов является смешение полимеров в расплаве или растворе. Композиционные материалы на основе природных полимеров используют в самых разных видах деятельности человека. Композиты на основе метилцеллюлозы применяют в медицине (адресная доставка лекарств, генная терапия и регенеративная медицина), аддитивных технологиях (получение трехмерных образцов при помощи 3D-печати), строительной сфере и в других областях [1–7].

Изделия на основе полиуретанов также используют в медицинских целях для изготовления магистралей систем кровообращения, катетеров, мешков для хранения крови, трансдермальных пластырей, ортопедических имплантатов и в тканевой инженерии [8]. С целью модификации функциональных свойств полиуретановых изделий получают смеси ПУ с полисахаридами [9]. В работе [10] показано, что крахмал использовался в качестве сшивающего агента для синтеза биodeградируемых эластомеров на основе ПУ. При использовании ряда других сахаров и полисахаридов (глюкоза, сахароза, крахмал и целлюлоза) получены биodeградируемые и биосовместимые шитые полиуретаны, пригодные для медицинских целей [11, 12]. В качестве сшивающего агента при получении эластомеров используют также циклодекстрин и лигнин [13, 14].

Представляет научный и практический интерес применять полисахариды и при синтезе поли-

уретанимидов (ПУИ) [15–18]. Однако прежде всего необходимо изучить совместимость метилцеллюлозы (МЦ) с полиуретанимидами. МЦ растворяется при нагревании в апротонном ДМАА. В связи с этим на первом этапе можно получить смеси полимеров (МЦ–ПУИ) в общем растворе ДМАА.

Цель настоящей работы – получение из смесей растворов МЦ и ПУИ в ДМАА композиционных пленок, исследование их механических характеристик, совместимости полимеров в твердом состоянии и структурной организации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в настоящей работе служили промышленный образец МЦ со степенью замещения 1.60 и молекулярной массой 1.5×10^5 .

При синтезе ПУИ использовали безводный ДМАА (Акционерное общество “Вектон”, Россия), а также реактивы полипропиленгликоль с замещенными концевыми группами 2,4-толуиленизоцианатом, с молекулярной массой $\approx 2.3 \times 10^3$ (“Aldrich”, США), 4,4'-(4,4'-изопропилдендифеноксид)-бис-(фталевый ангидрид) (97% “Aldrich”, США) и *m*-фенилендиамин (99% “Aldrich”, США).

Синтез ПУИ проводили по известной методике [19]. Растворы смесей при разных соотношениях компонентов готовили в одинаковых усло-

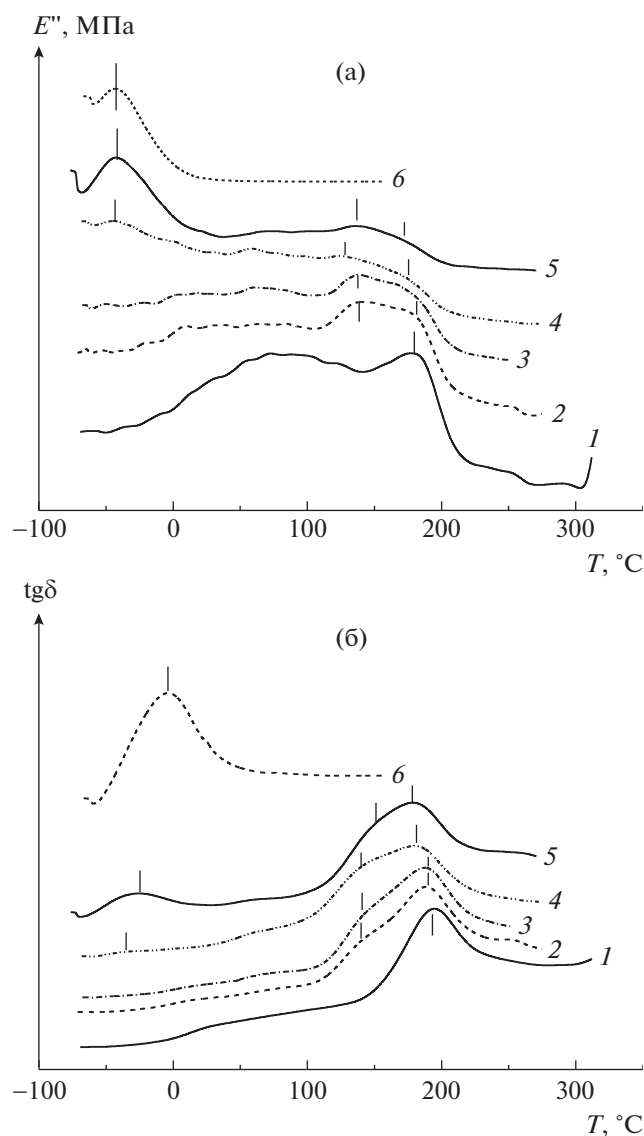


Рис. 1. Температурные зависимости модуля потерь E'' (а) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (б) для пленок МЦ (1) смесей МЦ–ПУИ (2–5) и ПУИ (6), полученных из 3%-ных растворов в ДМАА. Содержание ПУИ 5 (2), 10 (3), 25 (4) и 50 мас. % (5).

виях. На аналитических весах взвешивали необходимое количество 3%-ного раствора МЦ. Метилцеллюлоза в ДМАА при комнатной температуре представляет собой гель, поэтому его предварительно нагревали до 90°C при механическом перемешивании до образования однородного раствора. Далее к нагретому раствору МЦ добавляли 20%-ный раствор ПУИ в ДМАА, после чего полученную смесь перемешивали до гомогенизации раствора смеси. Были получены растворы смесей полимеров, содержащие 5, 10, 25, 50, 75, 90 и 95 мас. % ПУИ, а также растворы исходных МЦ и ПУИ в ДМАА. Полученные растворы смесей МЦ–ПУИ отливали на гидрофобизиро-

ванные стеклянные подложки. Дополнительно были отлиты пленки, содержащие 100% МЦ и 100% ПУИ. Все пленки сушили в следующем температурном режиме: 12 ч при 90°C, 1 ч при 100°C, 1 ч при 110°C, 1 ч при 120°C. После высушивания полученные пленки снимали с подложек.

Температуру релаксационных переходов определяли методом ДМА на установке “DMA 242C” фирмы “Netzsch” в температурном диапазоне –100...+300°C при частоте 1 Гц и при скорости нагревания образцов 5 град/мин.

Механические характеристики композиционных пленок при комнатной температуре определяли в режиме одноосного растяжения с помощью универсальной установки для механических испытаний “AG-100kNX Plus” (“Shimadzu”, Япония). В процессе испытаний определили следующие характеристики материала: модуль упругости E , предел пластичности σ_n , прочность σ_p и предельную деформацию до разрушения ϵ_p .

Структурную организацию композиционных пленок исследовали рентгеновским методом на установке “Дрон-2.0”. Использовали излучение CuK_α , монохроматизацию осуществляли Ni-фильтром. Образцы готовили в виде пакета пленок; толщина пакета составляла 1–2 мм. Съемку проводили в режиме “на просвет”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были получены прозрачные пленки МЦ, ПУИ и МЦ с добавками ПУИ до 50 мас. %. При содержании ПУИ в смесях больше 50 мас. % в процессе сушки происходит фазовое разделение полимеров – в пленках наблюдаются отдельные пятна, капли, точки, состоящие из эфира целлюлозы, и поэтому композиционные пленки с содержанием ПУИ больше 50% не изучали.

Температуру переходов определяли по изменению модуля потерь E'' (рис. 1а) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (рис. 1б). Полученные результаты сведены в табл. 1.

Температура стеклования T_g МЦ составляет 177°C (по изменению E'') и 195°C (по изменению $\text{tg}\delta$). Эти значения хорошо совпадают с результатами, полученными ранее [20–22]. Температура плавления МЦ находится в области 270–305°C [23], а интенсивное термическое разложение полимера протекает при температурах выше 300°C [23, 24]. Для ПУИ значение T_g наблюдается при температуре –43°C (по изменению E'') и –4°C (по изменению $\text{tg}\delta$) и находятся в хорошем соответствии с литературными данными [19]. Следует отметить, что в смесях МЦ–ПУИ, содержащих от 5 до 50% ПУИ, присутствует еще температурный переход в области 120–140°C, который может быть связан с испарением (наличием) в пленках остаточного растворителя (ДМАА). Анализ дан-

ных табл. 1 и рис. 1 показывает, что в смесях, содержащих до 10 мас. % ПУИ, температура стеклования ПУИ отсутствует. Температура стеклования ПУИ наблюдается при его содержании в смесях от 25 мас. % и больше. В пленках, содержащих от 5 до 50 мас. % ПУИ, происходит сдвиг температуры стеклования МЦ от 177 до 169°C (по изменению E'') и от 195 до 180°C (по изменению $\text{tg}\delta$). Такой сдвиг температуры свидетельствует о том, что добавление ПУИ в матрицу МЦ приводит к эффекту пластификации эфира целлюлозы.

На рис. 2 представлены деформационные кривые полученных пленочных материалов, а в табл. 2 — результаты механических испытаний.

Сравнение свойств монокомпонентных пленок двух исходных полимеров показывает, что пленка МЦ характеризуется высокими значениями модуля упругости E , предела пластичности $\sigma_{\text{п}}$ и прочности $\sigma_{\text{р}}$, типичными для эфиров целлюлозы, а пленка ПУИ ведет себя как типичный эластомер выше температуры стеклования. Для нее характерна низкая жесткость (значения E и $\sigma_{\text{п}}$ в десятки—сотни раз ниже, чем эти характеристики МЦ), а величина предельной деформации в 30 раз выше, чем у МЦ. Введение ПУИ в матрицу МЦ в концентрациях до 50 мас. % приводит к незначительному снижению всех характеристик, зарегистрированных на пленках МЦ. Следует отметить, что введение в МЦ даже 50 мас. % ПУИ не вызывает существенного снижения прочности пленки по сравнению с этим показателем чистой МЦ. Полученные результаты позволяют утверждать, что основное влияние на комплекс механических свойств исследованных композитных пленок

Таблица 1. Температуры переходов в композиционных пленках МЦ—ПУИ, определенные методом ДМАА

Содержание ПУИ, мас. %	Температура переходов в пленках, °C	
	по E''	по $\text{tg}\delta$
0 (МЦ)	177	195
5	8, 138, 177	13, 139, 188
10	61, 84, 139, 167	72, 139, 187
25	−44, 122, 175	−37, 57, 139, 180
50	−43, 73, 136, 169	−25, 64, 151, 179
(ПУИ) 100	−43	−4

оказывает один из компонентов композиции, а именно МЦ. Даже материал, содержащий равные доли обоих компонентов, отличается от пленки чистой МЦ всего в 2.5 раза по величине E и в 1.5 раза по величине $\sigma_{\text{п}}$. В то же время E и $\sigma_{\text{п}}$ этой композитной пленки в 80 и в 16 раз соответственно превышают те же показатели пленки ПУИ.

Таким образом, получены композиционные пленки МЦ с содержанием до 50 мас. % ПУИ, мало отличающиеся по своим механическим свойствам от пленки эфира целлюлозы.

Структурная организация композиционных пленок изучена методом РСА (рис. 3). Рефлексы на рентгенодифрактограмме МЦ при угле 2θ в области 8° — 10° и 21.6° относятся к плоскостям [110] и [020] и указывают на высокоупорядоченную

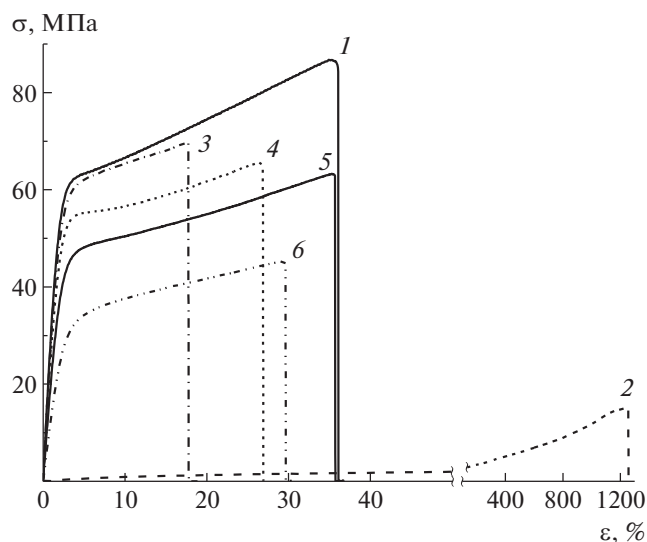


Рис. 2. Деформационные кривые пленок (МЦ (1), ПУИ (2) и смесей МЦ—ПУИ (3–6). Содержание ПУИ 5 (3), 10 (4), 25 (5) и 50 мас. % (6).

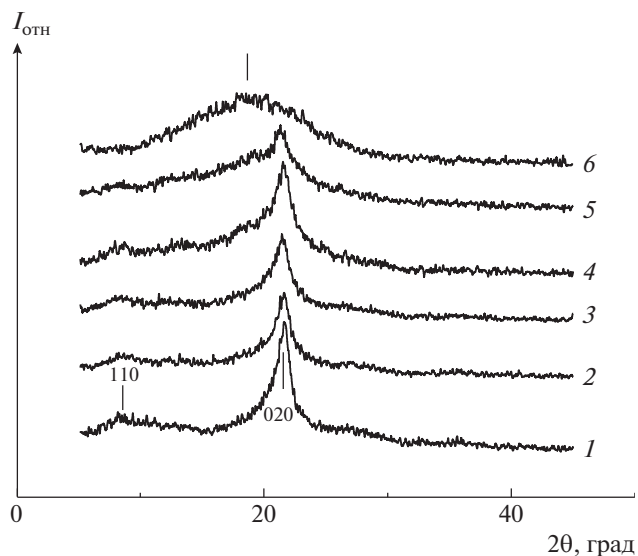


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы пленок МЦ (1), смесей МЦ с ПУИ (2–5) и ПУИ (6). Содержание ПУИ 5 (2), 10 (3), 25 (4) и 50 мас. % (5).

Таблица 2. Механические характеристики пленочных материалов, полученных из растворов смесей МЦ–ПУИ в ДМАА

Содержание ПУИ, мас. %	E , ГПа	σ_n , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
0 (пленка МЦ)	3.39 ± 0.05	59 ± 1	86 ± 2	36 ± 2
5	3.06 ± 0.07	58 ± 1	67 ± 2	18 ± 2
10	2.82 ± 0.13	55 ± 2	66 ± 4	26 ± 2
25	2.19 ± 0.14	49 ± 1	63 ± 3	33 ± 2
50	1.33 ± 0.09	34 ± 1	44 ± 1	30 ± 1
100 (пленка ПУИ)	$(16.1 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	2.1 ± 0.1	15 ± 1	1246 ± 61

структуру эфира целлюлозы, что согласуется с литературными данными [20, 21]. В случае ПУИ (кривая б) наблюдается только аморфное гало в области углов $2\theta \approx 18.0^\circ$ – 20.0° , показывающее, что ПУИ находится в аморфном состоянии [26]. По мере увеличения в смесях доли ПУИ снижается интенсивность рефлексов МЦ, что свидетельствует об аморфизации эфира целлюлозы. Можно полагать, что взаимодействие макромолекул МЦ с функциональными группами макромолекул ПУИ приводит к замедлению процесса кристаллизации МЦ.

При содержании ПУИ в смесевых пленках МЦ–ПУИ выше 50 мас. % происходит фазовое разделение полимеров. С увеличением в пленках содержания ПУИ (до 50 мас. %) снижается температура стеклования МЦ, что указывает на эффект межструктурной пластификации эфира целлюлозы.

По своим механическим свойствам композиционные пленки МЦ с содержанием ПУИ до 50 мас. % мало отличаются от пленки эфира целлюлозы. Введение ПУИ в матрицу метилцеллюлозы приводит к замедлению процесса кристаллизации эфира целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dobrovol'skaya I.P., Yudin V.E., Drozdova N.F., Smirnova V.E., Gofman I.F., Popova E.N., Bochek A.M., Zabivalova N.M., Plugar I.V., Panarin E.F. // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 2. P. 166.
2. Jung H.-S., Kim H.C., Park W.H. // Carbohydr. Polymers. 2019. V. 213. P. 311.
3. Deng L., Liu Y., Yang L., Yi J.-Z., Deng F., Zhang L.-M. // Colloids Surf. B. 2020. V. 194. P. 111159.
4. Tang Y., Wang X., Li Y., Lei M., Du Y., Kennedy J.F., Knill C.J. // Carbohydr. Polymers. 2010. V. 82. № 3. P. 833.
5. Babu V.R., Sairam M., Hosamani K.M., Aminabhavi T.M. // Carbohydr. Polymers. 2007. V. 69. № 2. P. 241.
6. Li L., Jing H., Gao Y., Hu T., Meng Y., Fu G. // Construction Build. Mater. 2020. V. 244. P. 118403.
7. Tate M.C., Shear D.A., Hoffman S.W., Stein D.G., La Placa M.C. // Biomaterials. 2001. V. 22. P. 1113.
8. Akindoyo J.O., Beg M.D.H., Ghazali S., Islam M.R., Jeyaratnama N., Yuvaraj A.R. // Royal Soc. Chem. 2016. V. 6. P. 114453.
9. Solanki A., Das M., Thakore S. // Carbohydr. Polymers. 2018. V. 181. P. 1003.
10. Desai S., Thakore I.M., Sarawade B.D., Devi S. // Polym. Eng. Sci. 2000. V. 40. № 5. P. 1200.
11. Solanki A., Das M., Thakore S. // Carbohydr. Polymers. 2014. V. 110. P. 338.
12. Solanki A.R., Kamath B.V., Thakore S. // J. Appl. Polym. Sci. 2015. V. 132. № 28. P. 4223.
13. Chen Y., Xie A., Zhang M., Inoue S.-I. // Open J. Org. Polym. Mater. 2017. V. 7. P. 29.
14. Pan X., Saddler J.N. // Biotechnol. Biofuels. 2013. V. 6. № 12. P. 1.
15. Didenko A.L., Kuznetsov D.A., Vaganov G.V., Smirnova V.E., Popova E.N., Ivanov A.G., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V. // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 2. P. 90.
16. Didenko A.L., Ivanov A.G., Bogdanova E.A., Smirnova V.E., Vaganov G.V., Popova E.N., Kuznetsov D.A., Kobychko I.A., Vasil'eva E.S., Tolochko O.V., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V. // Rus. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 9. P. 45.
17. Didenko A.L., Ivanov A.G., Bogdanova E.A., Smirnova V.E., Vaganov G.V., Popova E.N., Kuznetsov D.A., Kobychko I.A., Vasilieva E.S., Tolochko O.V., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 9. P. 1746.
18. Didenko A.L., Ivanov A.G., Bogdanova E.A., Smirnova V.E., Vaganov G.V., Popova E.N., Kuznetsov D.A., Kobychko I.A., Vasilieva E.S., Tolochko O.V., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V. // Rus. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. № 9. P. 1240–1258.
19. Kobychko I., Tolochko O., Vasilyeva E., Didenko A., Kuznetsov D., Vaganov G., Ivanov A., Kudryavtsev V. // Key Engineering Materials. 2016. V. 721. P. 23.

20. *Bochek A.M., Nishiyama Sh., Zabivalova N.M., Gavrilova I.I., Nesterova N.A., Panarin E.F., Poltoratskii G.M., Gofman I.V., Yudin V.E., Smirnova V.E., Abalov I.V., Lavrent'ev V.K., Vlasova E.N., Volchek B.Z.* // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 5. P. 409.
21. *Bochek A.M., Zabivalova N.M., Gavrilova I.I., Gofman I.V., Abalov I.V., Popova E.N., Yudin V.E., Lavrent'ev V.K., Panarin E.F.* // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 2. P. 158.
22. *Rimdisit S., Jingjid S., Damrongsakkul S., Tiptipakorn S., Takeichi T.* // Carbohydr. Polymers. 2008. V. 72. № 3. P. 444.
23. *Kutsenko L.I., Santuryan Yu.G., Gofman I.V., Abalov I.V., Kalyuzhnaya L.M., Bochek A.M., Panarin E.F.* // Rus. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. № 1. P. 102.
24. *Симанович И.Е., Петропавловский Г.А., Ларина Э.И., Сазанов Ю.Н., Степанов Н.Г.* // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 3. С. 626.
25. *Bochek A.M., Terekhova E.A., Popova E.N., Smirnova V.E., Yudin V.E., Gofman I.V., Abalov I.V., Lavrent'ev V.K.* // Polymer Science A. 2022. V. 64. № 5. P. 368.
26. *Nunes R.C.R., Pereira R.A., Fonseca J.L.C., Pereira M.R.* // Polym. Testing. 2001. V. 20. P. 707.

УДК 541.64:539.3:546.26

ВЛИЯНИЕ СВЕРХНИЗКОГО СОДЕРЖАНИЯ ГРАФЕНА НА ИЗНОСОСТОЙКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2023 г. А. С. Заболотнов^{а,*}, С. С. Гостев^а, М. В. Гудков^а,
Л. А. Новокшонов^а, Р. И. Челмодеев^б

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

^бМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5/1, Россия

*e-mail: zabolotnov.ru@gmail.com

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 26.05.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Методом полимеризации *in situ* получены композиты с содержанием графенового наполнителя в образцах от 0.014 до 0.05 мас. %. Исследовано влияние сверхнизкого содержания графена на комплекс износостойких и трибологических характеристик синтезированных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Проведено исследование износостойкости синтезированных материалов при высокоскоростном воздействии водно-песчаной суспензии, износа в режиме микрорезания, фрикционной износостойкости. Также найдены значения коэффициента трения по стали. Введение графена в матрицу сверхвысокомолекулярного ПЭ приводит к увеличению стойкости к абразивному износу в режиме микрорезания, а также к увеличению стойкости к износу при воздействии водно-песчаной суспензии (износ по свободному абразиву).

DOI: 10.31857/S2308112023700517, EDN: MKKQVX

ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен является материалом, который обладает комплексом уникальных физико-механических и износостойких свойств. Полимер сочетает в себе высокие износостойкость при разных видах воздействия, сопротивление ударным нагрузкам, в том числе и при отрицательных температурах, радиационную и химическую стойкость, антиадгезионные свойства, а также низкий коэффициент трения скольжения. Материал имеет способность сохранять большинство своих качеств в широком интервале температур. Это определяет возможность применения сверхвысокомолекулярного ПЭ в экстремальных условиях эксплуатации в различных отраслях промышленности [1–5].

Введение в полимерную матрицу функциональных неорганических наполнителей позволяет значительно повысить некоторые важные эксплуатационные характеристики сверхвысокомолекулярного ПЭ, например износостойкость, жесткость, прочность, теплостойкость, снизить газопроницаемость и горючесть, а также придать новые функциональные свойства. Большое количество работ посвящено улучшению износостойкости

сверхвысокомолекулярного ПЭ путем введения в его матрицу различных функциональных наполнителей, таких как карбид кремния [6, 7], цирконий [8, 9], дисульфид молибдена [10–13], базальтовое волокно [14], волластонит [15], каолин [16, 17], тальк [18, 19], аэросил [20], стекловолокно [21, 22]. Стоит отметить, что особым интересом у исследователей пользуются материалы с углеродными функциональными наполнителями различной природы: графит [23], углеродное волокно [24, 25], углеродные нанотрубки [26, 27], оксид графена [28–30]. К сожалению, большинство авторов не приводит сравнительную оценку износостойкости получаемых композиционных материалов в зависимости от разного вида воздействия на образцы. Такая комплексная оценка важна, поскольку при некоторых режимах эксплуатации изделия из сверхвысокомолекулярного ПЭ подвержены сразу нескольким типам износа. Причем известно, что износостойкость одних и тех же композитов при разных механизмах износа может существенно различаться [31]. Представляется, что выбранный в качестве армирующего наполнителя графен при высвобождении в зоне трения будет играть роль твердой смазки, что

должно положительно сказаться на износостойкости материала.

Равномерность распределения армирующего наполнителя в полимерной матрице оказывает значительное влияние на трибологические свойства и износостойкость композиционных материалов при разных видах воздействия. Для получения композиционных материалов на основе сверхмолекулярного ПЭ в основном используются различные модификации метода сухого смешения порошков сверхмолекулярного ПЭ с наполнителями разной природы [10, 14, 15, 18]. Менее распространенный метод – синтез композитов в среде растворителя [6, 20, 32]. Полученные перечисленными методами композиционные материалы имеют сегрегированную структуру, в которой частицы наполнителя “опудривают” частицы сверхмолекулярного ПЭ, а между частицами наполнителя и сверхмолекулярного ПЭ нет химического взаимодействия. В связи с этим частицы наполнителя агломерируются, что приводит к снижению физико-механических свойств и износостойкости материала.

Для создания композитов на основе сверхмолекулярного ПЭ с равномерным распределением наполнителя в полимерной матрице наиболее эффективным является метод полимеризационного наполнения, согласно которому композиционный материал получают напрямую в реакторе. Суть данного метода заключается в нанесении на поверхность наполнителя и активации на ней металлоорганического катализатора на основе $TiCl_4$ и/или VCl_4 . При полимеризации мономера полимер синтезируется непосредственно на каждой частице наполнителя в виде сплошного полимерного покрытия регулируемой толщины. В итоге получается композиционный материал, в котором все частицы наполнителя равномерно покрыты слоем сверхмолекулярного ПЭ. С применением метода полимеризационного наполнения были разработаны композиционные материалы на основе сверхмолекулярного ПЭ и наполнителей разного типа [16, 33–36], в том числе и с наполнителями нанометрового диапазона [33–36].

Ранее было показано положительное влияние сверхнизкой концентрации графена на комплекс физико-механических характеристик при растяжении. Наилучшим оказался образец с 0.026 мас. % графена, его прочность составляла 69 МПа, что является значительной характеристикой для композитов на основе полиолефинов. Такие высокие физико-механические характеристики должны способствовать улучшенному сопротивлению синтезированным композиционным материалам различным видам износа. В связи с этим цель настоящей работы – исследование влияния сверхнизких концентраций графена на комплекс износостойких и трибологических характеристик. Для

получения композитов с максимально улучшенным комплексом износостойких характеристик и более равномерным распределением наполнителя в матрице сверхмолекулярного ПЭ был выбран метод полимеризационного наполнения. Были приготовлены композиты с объемным содержанием графена от 0.0065 до 0.023% (0.014–0.05 мас. %). В данной статье приводятся результаты исследования трибологических свойств, а также исследования износостойкости синтезированных композитов при различных видах воздействия на образцы: фрикционный износ по стали, абразивный износ по наждачной бумаге, износ при высокоскоростном воздействии водно-песчаной суспензии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве наполнителя применяли наночастицы графена, которые получали следующим образом: водную дисперсию оксида графена (предоставлена компанией “Graphene Technology”, Россия; подробный анализ приведен в работе [37]) с концентрацией 12 мг/мл, средним размером частиц 10–20 мкм, толщиной частиц 0.7 нм и соотношением $C : O = 2.12$ замораживали в жидком азоте в виде шариков диаметром 2–3 мм путем прикапывания из медицинского шприца. Замороженный образец лиофильно сушили, после чего полученный аэрогель из оксида графена подвергали восстановлению в вакууме при 450°C в течение 2 ч. В этом процессе образовался восстановленный оксид графена, который является графеном, имеющим структурные дефекты и остаточные кислородсодержащие группы на базальной плоскости [38]. Образец аэрогеля из восстановленного оксида графена имел удельную поверхность 215 м²/г и соотношение $C : O = 11.8$. Данный аэрогель в дальнейшем использовали для синтеза композитов.

Композиты на основе сверхмолекулярного ПЭ и графена получали методом полимеризационного наполнения (полимеризации *in situ*). Методика синтеза описана в работе [33]. Для исследования механических свойств получили серию образцов со сверхнизким содержанием графена от 0.0065 до 0.023 об. % (0.014–0.05 мас. %). Молекулярную массу полимерной матрицы для всех составов композиционного материала оценивали на основании характеристической вязкости раствора полимера по формуле Марголиса

$$\bar{M}_w = 5.37 \times 10^4 \times [\eta]^{1.49} \quad (1)$$

Вязкость полимеров определяли в декалине в среде инертного газа с помощью вискозиметра Уббелюде. На основе полученных результатов строили концентрационные зависимости вязкости раствора полимера и находили значение ха-

рактистической вязкости. ММ исследованных образцов лежала в диапазоне $(3.8-4.3) \times 10^6$ г/моль [33, 39].

Образцы пластин для исследований получали методом горячего прессования порошков синтезированных композитов в пресс-форме закрытого типа на прессе марки Carver. Образцы прессовали при температуре $180 \pm 3^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. Давление прессования составляло 10 МПа/см² и сохранялось при охлаждении образцов до температуры 20°C. Скорость охлаждения ~ 10 град/мин.

Коэффициент трения и износостойкость при трении по нержавеющей стали определяли на машине трения Т-01М (Институт устойчивых технологий, Польша) по схеме “палец–диск” в режиме сухого трения скольжения посредством вращения образца со скоростью 300 об/мин [40]. Использовали образцы радиусом 5 мм и толщиной 4 мм. Время испытания каждого образца составляло 8 ч при нагрузке на образец 50 Н и диаметре фрикционной дорожки на металлическом контртеле 50 мм. Металлическое контртело имело 8-й класс чистоты поверхности. Температура образца после испытания не превышала 70°C. Износ и коэффициент трения рассчитывали из пяти измерений, образец взвешивали до и после измерения его коэффициента трения; потеря веса служила мерой износа. Средняя ошибка измерений 11%.

Износостойкость немодифицированного сверхмолекулярного ПЭ и композитов на его основе при высокоскоростном воздействии водно-песчаных суспензий находили согласно ISO 15527. Образцы для испытания размером $80 \times 22 \times 6$ мм вырезали из заранее спрессованных пластин толщиной 6 мм. В качестве абразивного материала использовали молотый кварцевый песок с размером гранул 0.8–2.0 мм. Массовое соотношение абразива и воды равно 3 : 2. Скорость вращения образца в водно-песчаной суспензии 1200 об/мин, время испытания 3 ч.

Износостойкость при трении по наждачной бумаге определяли на приборе GT-7012-D в соответствии с ГОСТ 11012. Образцы цилиндрической формы диаметром 16 мм вырезали из прессованных пластин толщиной 6 мм. Испытания проводили по наждачной бумаге КК511Х Р60 с размером абразивных частиц 250–397 мкм при прижимном усилии 10 Н. Во время испытания образец вращался вокруг своей оси и смещался на новую поверхность наждачной бумаги, длина пути составляла 40 м. Чтобы избежать засаливания и снижения режущей способности наждачной бумаги после каждого измерения ее очищали путем прохождения образца вакуумной резины, оставшиеся частицы износа на наждачной бумаге удаляли полипропиленовой щеткой. За результат

принимали среднее значение из десяти испытаний образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость износостойкости композитов при воздействии водно-песчаной суспензии представлена на рис. 1. Для сравнения также приведены результаты оценки износостойкости чистых коммерческих марок сверхмолекулярного ПЭ со схожей ММ: GUR 4120 – 4.5×10^6 г/моль, Lupolen UHM – 5×10^6 г/моль, а также результаты, испытаний немодифицированного сверхмолекулярного ПЭ (сверхмолекулярный ПЭ чистый), полученного на аналогичных каталитических комплексах. Результаты показывают, что включение армирующего наполнителя в синтезированные композиционные материалы значительно увеличивает их износостойкость по данному виду воздействия на образцы. Потеря массы при износе немодифицированного сверхмолекулярного ПЭ, синтезированного на каталитической системе, аналогичной применяемой для получения композитов, составила 0.745 г, в то время как потеря массы композиционного материала на основе сверхмолекулярного ПЭ, содержащего 0.014 мас. % графена, равна 0.340 г. Дальнейшее увеличение содержания графена в композите приводит к незначительному ухудшению износостойкости. Потеря массы образца, содержащего 0.05 мас. % графена, составила 0.410 г. По-видимому, некоторое снижение износостойкости при увеличении содержания графена в образцах связано с особенностями метода исследования. При данном типе износа исследуемый образец постоянно “бомбардируется” частицами песка в хаотичном порядке. При повышении концентрации армирующего компонента в матрице полимера возрастает вероятность его “выбивания” из полимерной матрицы.

В то же время образцы при водно-песчаном износе подвергаются постоянному сжимающе-растягивающему воздействию. При таком воздействии все синтезированные композиты показали практически двукратное увеличение износостойкости по сравнению с ненаполненными образцами сверхмолекулярного ПЭ. Потеря массы для образцов ненаполненного сверхмолекулярного полиэтилена GUR 4120, Lupolen UHM и собственного чистого сверхмолекулярного ПЭ составила 0.65, 0.68, 0.74 г соответственно, что существенно выше значений полученных нами композиционных материалов. Ранее было установлено, что введение графеновых частиц в матрицу сверхмолекулярного ПЭ приводит к возрастанию предела прочности при разрыве синтезированных композитов на 30% по сравнению с ненаполненным сверхмолекулярным ПЭ. По всей видимости, увеличенная разрывная проч-

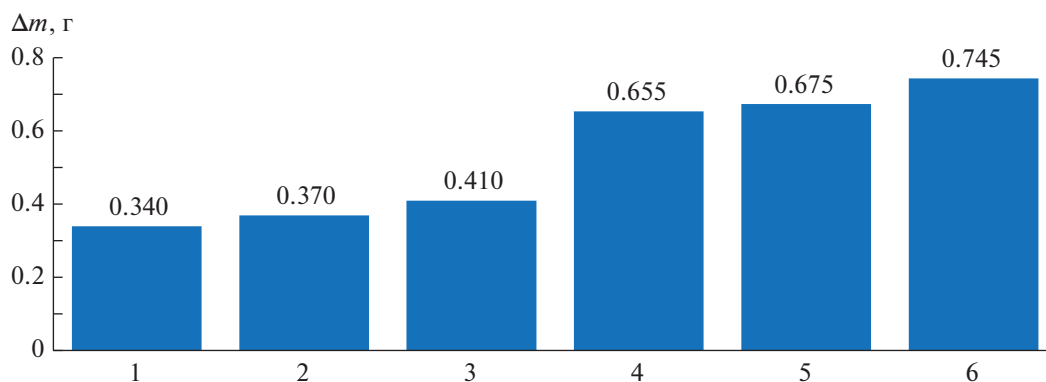


Рис. 1. Сравнительная износостойкость композиционных материалов при воздействии высокоскоростной водно-песчаной суспензии. Здесь и на рис. 2 и 3: 1 – сверхмолекулярный ПЭ–графен 0.014 мас. %; 2 – сверхмолекулярный ПЭ–графен 0.026 мас. %; 3 – сверхмолекулярный ПЭ–графен 0.05 мас. %; 4 – Lupolen UHM; 5 – Gur 4120; 6 – чистый сверхмолекулярный ПЭ. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

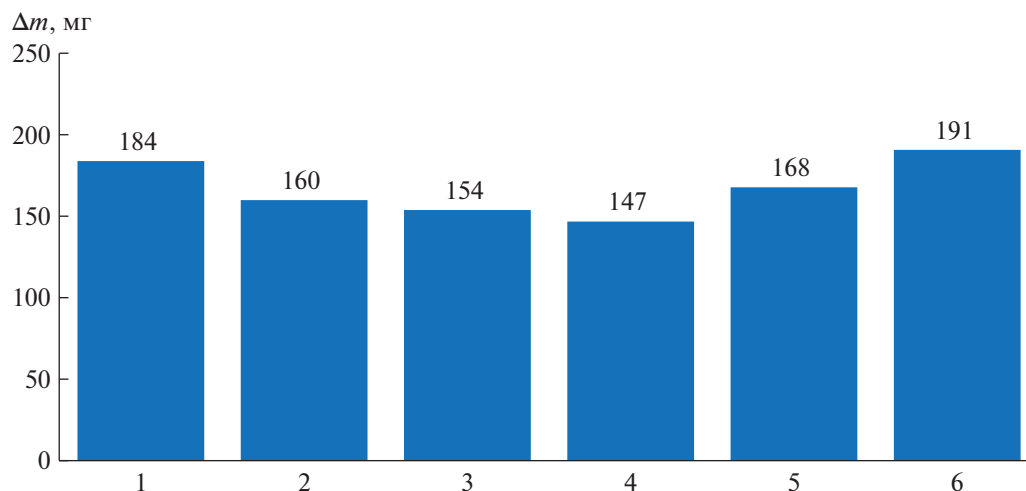


Рис. 2. Сравнительная износостойкость композиционных материалов при износе по наждачной бумаге.

ность позволяет композитам более эффективно сопротивляться износу с постоянными сжимающе-растягивающими нагрузками.

Помимо износостойкости при воздействии водно-песчаной суспензии важное значение имеет способность композита противостоять износу в режиме микрорезания. На рис. 2 отображены результаты исследования износа по наждачной бумаге синтезированных композитов с содержанием графеновых частиц от 0.014 до 0.05 мас. %, немодифицированного сверхмолекулярного ПЭ, а также коммерческих марок сверхмолекулярного ПЭ. Установлено, что введение графенового наполнителя в матрицу сверхмолекулярного ПЭ улучшает стойкость материалов к износу в режиме микрорезания. Так, средняя потеря массы немодифицированного сверхмолекулярного ПЭ в ходе испытания составила 191 мг, в то время как аналогичный показатель для композиционного

материала с содержанием графена 0.05 мас. % снизился до 154 мг. Как известно, углеродные наполнители являются твердой смазкой в различных трибосистемах. При истирании образца наждачной бумагой на ее зернах образуется тонкая пленка из графеновых частиц, которая способствует более “щадящему” передвижению абразивных зерен по матрице композита. В данном случае наполнитель работает как твердая смазка. Из-за проскальзывания абразивных зерен в матрице композита наблюдается прямая концентрационная зависимость износостойкости от количества введенного графена: чем выше концентрация графеновых частиц, тем лучше композиционный материал противостоит износу. Кроме того, наполнитель улучшает микротвердость полиэтиленовой матрицы, препятствуя углублению режущих зерен наждачной бумаги в испытываемый

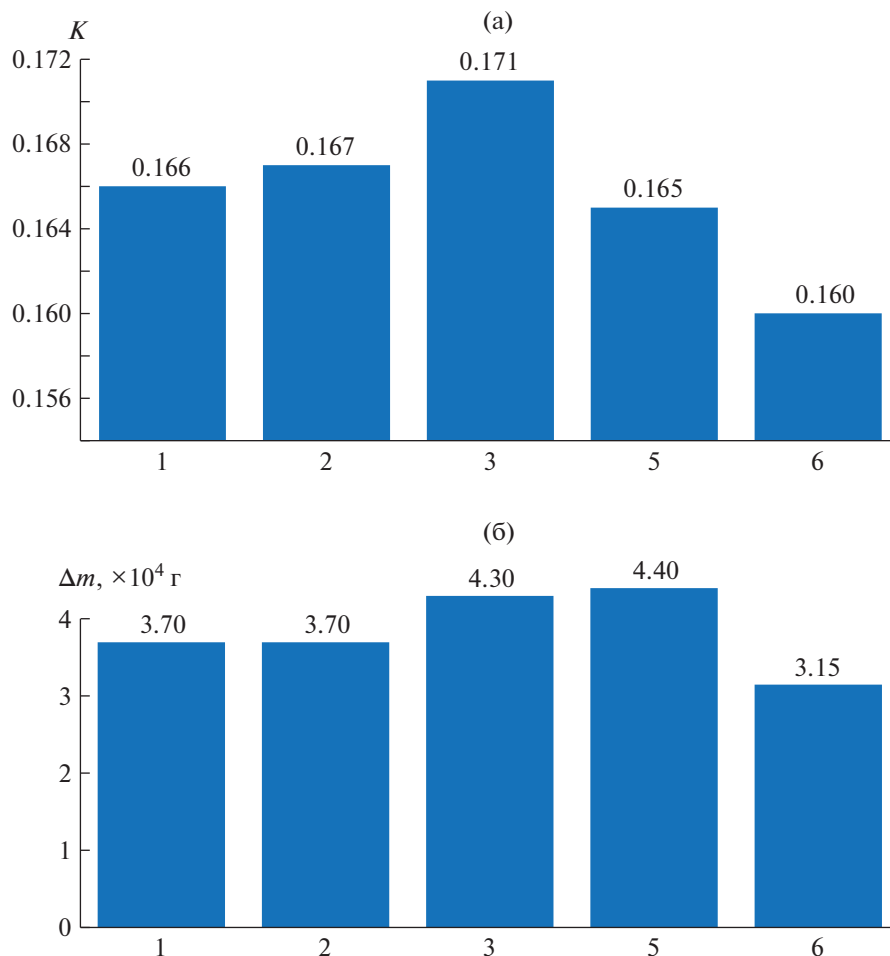


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения K от концентрации графена в синтезированных композитах сверхмолекулярного ПЭ (а) и концентрационная зависимость износостойкости синтезированных композитов сверхмолекулярного ПЭ при трении по стали (б).

образец, что также способствует снижению износа в режиме микрорезания.

На рис. 3 представлены результаты трибологических исследований синтезированных композитов, а также немодифицированного и коммерческого сверхмолекулярного ПЭ при трении по стали. Было показано, что введение графена в матрицу сверхмолекулярного ПЭ приводит к ухудшению стойкости к износу по стали и росту коэффициента трения. Потеря массы образца немодифицированного сверхмолекулярного ПЭ после испытания составила 315 мкг, его коэффициент трения равен 0.160. При введении 0.014 мас. % графена в матрицу сверхмолекулярного ПЭ повышается показатель износа до 370 мкг и увеличивается коэффициент трения до 0.166. Дальнейшее повышение содержания графитовых частиц в композите способствует еще большему ухудшению износостойкости и увеличению коэффициента трения. Так, композит с 0.05 мас. % графена изнашивался на 340 мкг, что на 36% выше чистого

сверхмолекулярного ПЭ и показал наибольший коэффициент трения равный 0.171. Вероятно, сверхнизкие концентрации графена в композиционных материалах, исследуемых в рамках данной работы, не позволяют образовывать устойчивую пленку переноса на границе разделов фаз металл—композит. При отделении пленки переноса от тел на границе трибосопряжения графеновые частицы будут дополнительным абразивом. Чем больше концентрация графена в матрице, тем выше концентрация третичного абразива на границе трения скольжения, а увеличение концентрации третичного абразива напрямую влияет на износостойкость системы. По-видимому, в этом случае проявляется так называемый трехтельный износ [41]. Однако для подтверждения данного предположения требуется проведение дополнительных исследований.

При сравнении полученных при исследовании показателей износа по стали и коэффициента трения композиционных материалов на основе

графена, немодифицированного сверхмолекулярного ПЭ и коммерческого образца сверхмолекулярного ПЭ GUR 4120 обнаружено, что промышленный образец сверхмолекулярного ПЭ имеет несколько более высокий коэффициент трения, при этом его износостойкость по стали значительно уступает чистому сверхмолекулярному ПЭ, синтезированному в настоящей работе. Из данных, предоставленных компанией-производителем материала GUR 4120, известно, что данный материал содержит в своем составе процессинговые добавки на основе стеаратов металлов, а также пространственно-затрудненные фенолы в качестве термостабилизаторов. Влияние этих добавок при трении по стали ранее изучали недостаточно, хотя и можно сделать предположение об их отрицательном влиянии на износостойкость коммерческого сверхмолекулярного ПЭ.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что введение сверхнизких концентраций графена в матрицу сверхмолекулярного ПЭ методом полимеризационного наполнения позволяет получить материалы с улучшенными показателями износостойкости по стали при сохранении коэффициента трения на уровне коммерческого сверхмолекулярного ПЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно результатам исследования износостойкости синтезированных композиционных материалов методом полимеризационного наполнения при сверхнизкой концентрации графена и различном виде воздействия на них, установлено, что введение малого количества армирующего наполнителя способствует значительному повышению износостойкости материалов при высокоскоростном воздействии водно-песчаной суспензии, а также в режиме микрорезания. Модификация сверхмолекулярного ПЭ графеновым наполнителем приводит к некоторому снижению стойкости к износу по стали и повышению коэффициента трения, вероятно, из-за явления трехтельного износа. В то же время синтезированный композиционный материал с содержанием графена 0.026 мас. % демонстрирует существенно более высокую износостойкость по стали и песку относительно коммерческих марок сверхмолекулярного ПЭ, причем коэффициент трения данного образца практически равен аналогичному показателю для материала GUR 4120. При промышленной эксплуатации на композиционные материалы одновременно и постоянно действуют несколько видов износа. Именно поэтому при разработке композиционных материалов необходимо исследовать их на противодействие разным механизмам износа. Такие исследования помогают выбрать материал с наилучшей комплексной износоустойчивостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-20018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л.: Химия, 1982.
2. Галицын В.П. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ВНИИСВ, 2012.
3. Май Ю., Жонг-Жен Ю. Полимерные наноконпози- ты. М.: Техносфера, 2011.
4. Zhen J., Han Y., Zhu L. // Tribol. Int. 2023. V 179. P. 108097.
5. Hussain M., Naqvi R.A., Naseem Abbas N. // Polymers. 2020. V. 323. № 12(2). P. 1.
6. Sharma S., Bijwe J., Panier S. // Wear. 2015. V. P. 332.
7. Aliyu I.K., Azam M.U., Lawal D.U. // Arab. J. Sci. Eng. 2019. № 45. P. 849.
8. Plumlee K., Schwartz C.J. // Wear. 2009. V. 267. P. 710.
9. Rodrigues M.M., Fontoura C.P., Maddalozzo A.E. // Composites. 2020. № 189. P. 1.
10. Panin S.V., Kornienko L.A., Nguen T. // J. Friction Wear. 2014. V. 35. № 4. P. 444.
11. Pettarin V., Churruca M.G., Felhos D. // Wear. 2010. V. 269. P. 31.
12. Zhen J., Han Y., Zhu L. // Tribol. Int. 2023. V. 179. P. 108097.
13. Guezmil M., Bensalah W., Mezlini. S. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 7. P. 1.
14. Gogleva O.V., Petrova P.N., Popov S.N. // J. Friction Wear. 2015. V. 36. № 4. P. 301.
15. Tong J., Ma Y., Arnell R.D., Ren L. // Composites A. 2006. V. 37. P. 38.
16. Новокшионова Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.
17. Yusrina M.D., Tan W.S. // Proc. Adv. Mater., Eng. Technol. 2020. V. 2291. P. 020029-1.
18. Chang B.P., Akil H.M., Nasir R.B. // Tribol. Int. 2015. V. 88. P. 252.
19. Chang B.P., Akil H.M., MD Nasir R.B. // Sains Malay- siana. 2015. V. 44. № 6. P. 819.
20. Aderikha V.N., Shapovalov V.A., Krasnov A.P. // Com- posites. 2008. V. 29. № 4. P. 318.
21. Panin S.V., Buslovich D.G., Dontsov Y.V. // Materials. 2021. V. 14. № 1515. P. 1.
22. Wang Y., Yin Z. // Ind. Lubr. Tribol. 2019. V. 71. P. 22.
23. Panin S.V., Kornienko L.A., Ivanova L.R. // J. Friction Wear. 2014. V. 35. № 4. P. 290.
24. Wood W.J., Maguire R.G., Zhong W.H. // Composites B. 2011. V. 42. P. 584.
25. Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O. // Materials. 2020. V. 13. P. 338.
26. Samad M.A., Sinha S.K. // Tribol. Int. 2011. V. 44. P. 1932.
27. Diabb J.M., Leija Guti'errez H.M., C'ardenas E.S. // J. Mech. Behav. Biomed. Maters. 2021. V. 120. P. 104554.

28. Yingfei An, Tai Z., Yingfei Y.Q. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. № 39640. P. 1.
29. Pang W., Jialiang W.P., Zhang W.Q. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 55536.
30. Chen X., Zhang S., Zhang L. // Polymers. 2021. V. 13. P. 482.
31. Фарберова И.И., Ратнер С.Б., Лурье Е.Г. // Пласт. массы. 1962. № 9. С. 35.
32. Tai Z., Chen Y., An Y. // Tribol Lett. 2012. V. 46. P. 55.
33. Brevnov P.N., Kirsankina G.R., Zabolotnov A.S., Krashennnikov V.G., Grinev V.G., Berezkina N.G., Sinevich E.A., Shcherbina M.A., Novokshonova L.A. // Polymer Science C. 2016. V. 58. № 1. P. 38.
34. Park H.-J., Kwak S.-Y., Kwak S. // Macromol. Chem. Phys. 2005. V. 206. P. 945.
35. Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Rytikov G.O., Brevnov P.N., Zabolotnov A.S., Novokshonova L.A., Berlin A.A. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 3. P. 325.
36. Ryvkina N.G., Nezhyi P.A., Kudinova O.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. № 5. P. 831.
37. Shiyanova K.A., Gudkov M.V., Gorenberg A.Y. // ACS Omega. 2020. № 5. V. 39. P. 25148.
38. Pei S., Cheng H.M. // Carbon. 2012. V. 50. № 9. P. 3210.
39. Brevnov P.N., Zabolotnov A.S., Krashennnikov V.G. // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 4. P. 482.
40. Teplov A.A., Tribological S.I., Belousov E.A. // Crystallogr. Rep. 2021. V. 66. № 6. P. 883.
41. Kovaříková I., Szewczyková B., Blaškovič P. // Mater. Sci. Technol. 2009. V. 1. P. 1.