КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2024, том 86, № 2, с. 204–217

УДК 661.122,661.123,615.015.14

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ/КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА

© 2024 г. О. Н. Дабижа[1, *], О. А. Шилова[1], Е. М. Иванькова[2]

[1]Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, наб. адмирала Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

[2]Институт высокомолекулярных соединений РАН, В. О. Большой проспект, 31, Санкт-Петербург, 199034 Россия

**e-mail: dabiga75@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.10.2023 г.
После доработки 05.12.2023 г.
Принята к публикации 05.12.2023 г.

Экологически чистым методом “мягкой” механохимической активации без растворителя и сшивающих агентов получены биоразлагаемые твердофазные композиты поливиниловый спирт/карбоксиметилцеллюлоза, перспективные для применения в фармацевтике, сельском хозяйстве, химической промышленности. Воздушно-сухие смеси поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы в массовом соотношении 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2 подвергали ударно-сдвиговому воздействию в течение 3 и 5 мин (доза механической энергии 0.74 и 1.24 кДж/г) с помощью вибрационного истирателя ИВС-4 (1500 об./мин; 23.4 Гц; 0.55 кВт; навеска пробы 50 г; отношение массы размольных тел к массе образца 44 : 1). Механоактивированные образцы, представляющие собой средние порошки (насыпная плотность больше 600 и меньше 1000 кг/м^3), исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии, инфракрасной спектроскопии, оптической микроскопии, пикнометрии, методом спектра мутности, гравиметрии. Найдено, что механохимическая активация смеси с эквимассовым содержанием поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы и дозой энергии 1.24 кДж/г позволяет получить достаточно прозрачные в видимой области (мутность равна 0.14 см$^{-1}$) и стабильные в течение 96 ч полимерные растворы концентрации 1 г/дл. Установлено, что поливиниловый спирт кристаллизуется из водных растворов концентраций 1 и 2 г/дл при высушивании при 25°C в дендриты или кристаллиты, после дозы энергии 0.74 и 1.24 кДж/г соответственно. Полимерные пленки композитов имеют сложную морфологию, включающую дендритные и аксиалитные кристаллические формы. Выявлено, что механохимическая обработка стимулирует формирование кристаллических форм полимеров, изменяет их межмолекулярное взаимодействие и затрагивает гидроксильные и эфирные группы карбоксиметилцеллюлозы и гидроксильные группы поливинилового спирта.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлоза, композиты, механохимическая активация, мутность, надмолекулярные образования, морфология, агломерационно-агрегативная структура, дефектность, полиены

DOI: 10.31857/S0023291224020059, **EDN:** DGXQZQ

ВВЕДЕНИЕ

Композиты ПВС/КМЦ $-[CH_2-CH(OH)]_m-$ $-[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COOH)_x]_n-$, где $x = 0.08-1.5$, и/или ПВС/Na-КМЦ представляют интерес как недорогой, доступный, биодеградируемый [1] упаковочный материал, удобрение с пролонгируемым действием [2], пролонгатор для адресной доставки лекарственных средств [3], сепарационная пленка для серебряно-цинковых и никель-цинковых аккумуляторов [4], структурно-чувствительные пленки к УФ-излучению и электрическому полю [5]. Композицию на основе Na-КМЦ и ПВС рекомендуют в качестве связующего при получении теплоизоляционного материала [6]. Из полимерного материала, включающего ПВС/КМЦ, антоцианы или бетацианины, или их смесь в массовом соотношении 2 : 2, 3 : 1, 1 : 3, разработана колориметрическая пленка для интеллектуальной упаковки [7], а из композиции ПВС/крахмал/КМЦ – перспективный упаковочный материал с улучшенными механическими свойствами [8]. Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) содержит карбоксильные группы в алкильном заместителе макромолекулы

и гидроксильные группы, которые могут образовывать водородные связи с гидроксильными группами поливинилового спирта (ПВС) непосредственно [9] либо с участием молекул воды. В качестве наполнителей и сшивателей композиции ПВС/КМЦ применяли многостенные углеродные нанотрубки [10] и тетраборат натрия [11], борную кислоту [12], катионы железа (III) [13], тетрахлорид титана [14], сульфат алюминия [15] соответственно. Для сшивания КМЦ, ПВС и поливинилпирролидона в соотношении 1 : 1 : 1 методом заливки растворителем использовали глиоксаль и глутаральдегид [16]. Механохимический способ получения полимерных композитов является экологически чистым и не требует применения сшивателей. Под действием механического напряжения макромолекулы способны выпрямляться и кристаллизоваться, уменьшаются размеры частиц полимера [17]. Полимерные композиты с массовым соотношением ПВС : Na-КМЦ, равным 1 : 1; 2 : 1; 3 : 1; 3 : 2; 5 : 2 вследствие механохимического воздействия в вибрационной шаровой мельнице МЛ-1 (100 об./мин; керамические шары диаметром 10–40 мм) длительностью 5, 15, 45, 60 мин [3] обладали повышенной плотностью и кинематической вязкостью (3%-ные растворы) [18], пониженной пористостью и улучшенной сыпучестью. Авторы установили оптимальным время механической обработки 45 мин, что не является выгодным с экономической позиции. В ударно-волновой установке композиты, в том числе с нанодисперсной структурой, получали измельчением и смешиванием – это порошки с невысокой насыпной плотностью [19]. В целом механохимические способы получения композитов ПВС/КМЦ [20] изучены недостаточно.

Цель настоящей работы заключалась в получении полимерных композиционных материалов ПВС/КМЦ с помощью механохимического воздействия типа удар со сдвигом в лабораторном виброистирателе, исследовании их морфологии, структуры и физических свойств, устойчивости полимерных растворов, а также морфологии полимерных пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиты ПВС/КМЦ получали методом механохимической активации воздушно-сухих смесей ПВС (02-1799, Китай) и КМЦ (Molecularmeal, Китай) в массовых соотношениях 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2 в истирателе вибрационном ИВС-4 в течение 3 и 5 мин (доза механической энергии составила 0.74 и 1.24 кДж/г соответственно); установленная мощность 0.6 кВт; частота колебаний 23.4 Гц; частота вращения 1500 об./мин; отношение масс размольных тел из инструментальной стали ХВГ и полимерной смеси составляло 44 : 1. Выбор времени механохимического воздействия ограничен разогревом стальных размольных тел до температуры ~50°С. Порошки ПВС и КМЦ после 5 мин механохимической активации приобрели сероватую окраску, а при их растворении в воде наблюдается в незначительном количестве включение высокодисперсных черных частиц. Это может указывать на наличие среди продуктов механохимического превращения полиеновых фрагментов (–CH=CH–) [21].

Исходные полимерные растворы концентрации 1 и 2 г/дл получали растворением в дистиллированной воде, нагреванием до 90°С при периодическом механическом перемешивании в термостате-редуктазнике ЛТР-24. Полимерные пленки готовили методом полива на стеклянные подложки и сушили на воздухе при 25°С, как в работе [5].

Средневязкостную молекулярную массу исходных и подвергнутых механической активации в указанных выше условиях исходных полимеров определяли методом вискозиметрии по уравнению Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость полимера в растворителе, дл/г. Константы в этом уравнении принимали равными $K = 6.6 \cdot 10^{-4}$ и $5.95 \cdot 10^{-4}$ дл/г; $\alpha = 0.91$ и 0.63; растворитель 1.5 М NaOH и дистиллированная вода для КМЦ [22] и ПВС соответственно. Средневязкостные молекулярные массы КМЦ и ПВС составляют 42300; 12500; 11000 и 14400; 8800; 3400 при дозах поглощенной энергии равных 0; 0.74; 1.24 кДж/г соответственно. Уменьшение молекулярной массы при увеличении дозы подведенной механической энергии является следствием механодеструкции цепей полимеров и разрыва ковалентных связей.

Насыпную плотность ($\rho_{нас}$) измеряли гравиметрическим, а истинную плотность ($\rho_{ист}$) – пикнометрическим методом, рабочая жидкость – гексан (квалификация ч.д.а.; $\rho = 0.6548$ г/см^3), и рассчитывали по формуле:

$$\rho_{ист} = \frac{0.0011 + 0.6548 \cdot (m_2 - m)}{(m_1 + m_2) - (m + m_3)},$$

где m – масса пустого пикнометра, г; m_1 – масса пикнометра с гексаном, г; m_2 – масса пикнометра с полимером, г; m_3 – масса пикнометра с полимером и гексаном, г; 0.0011 г/см^3 – плотность воздуха при внешних условиях в месте измерений ($T = 25$°С; $P = 700$ мм. рт. ст.).

Гигроскопичность (ε, %) определяли гравиметрическим методом, после 24 ч пребывания образцов в бюксах над водой в эксикаторе при 25°С. Среднее влагосодержание (М, %) полимеров и композитов измеряли гравиметрическим методом после 3-часовой сушки в печи при 103°С и последующего остывания до 25°С в эксикаторе. Пористость слоя (П, %) вычисляли по формуле:

Таблица 1. Состав и физические характеристики полимерных образцов: насыпная ($\rho_{нас}$) и истинная плотность ($\rho_{ист}$), пористость порошка (П), гигроскопичность (ε), влагосодержание (*M*), время растворения (*t*) в воде при 90°C

Образцы	Состав, масс. %		$t_{МА}$, мин (*D*, кДж/г)	$\rho_{нас}$, г/см^3	$\rho_{ист}$, г/см^3	П, %	ε, %	*M*, %	*t*, мин	
	ПВС	КМЦ							1 г/дл	2 г/дл
Р-3	100	0	3 (0.74)	0.8621	1.7425	50.5	0.39	0.06	45	45
PC_{21}-3	67	33		0.8214	1.4203	42.2	0.50	0.12	45	110
PC_{11}-3	50	50		0.7193	1.5386	53.3	0.56	0.19	45	100
PC_{12}-3	33	67		0.7370	1.4980	49.5	0.66	0.25	75	100
С-3	0	100		0.7002	1.3256	46.7	0.68	0.30	100	165
Р-5	100	0	5 (1.24)	0.8409	1.8720	55.1	0.36	0	45	45
PC_{21}-5	67	33		0.7849	1.4914	47.4	0.58	0.18	45	45
PC_{11}-5	50	50		0.6998	1.4438	51.5	0.68	0.23	75	125
PC_{12}-5	33	67		0.6229	1.4963	58.4	0.74	0.29	75	130
С-5	100	0		0.6927	1.3308	47.9	0.70	0.37	125	125

$$П = \left(1 - \frac{\rho_{нас}}{\rho_{ист}}\right) \cdot 100\%.$$

Морфологию полимерных порошков исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra 55VP (Carl Zeiss, Германия) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ. При этом частицы помещали на проводящую подложку и во избежание накопления заряда наносили на них тонкий слой платины в установке Q150T ES (Quorum Instruments, Великобритания).

Термический анализ полимеров проводили методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) с помощью синхронного термоанализатора STA 449F1 NETZSCH. Образцы КМЦ, ПВС/КМЦ и ПВС массой ~20 мг взвешивали в платиновом тигле и нагревали со скоростью 20°C/мин в атмосфере аргона в температурных интервалах от 25 до 600 и от 25 до 997°C соответственно. В качестве ячейки сравнения использовали пустой платиновый тигель.

ИК-спектры полимерных порошков регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра FTIR-8400S (Shimadzu, Япония) в таблетках с бромидом калия. Индекс кристалличности КМЦ рассчитывали как относительную интенсивность – отношение оптических плотностей полос поглощения (п.п.) при 1418 и 914 см$^{-1}$ (D_{1418}/D_{914}).

Оптическую плотность полимерных растворов концентраций 1 и 2 г/дл измеряли в интервале длин волн 364–540 нм при 25°C с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2 в кюветах толщиной 2 см, раствор сравнения – дистиллированная вода. Среднемассовый радиус надмолекулярных образований определяли методом спектра мутности и вычисляли методом Геллера [23] через параметр $Z = -3.7195\text{tg}\alpha + 16.197$. Устойчивыми условно принимали те полимерные растворы, относительные изменения оптической плотности которых за 96 ч составляли не более 7%.

Морфологию полимерных пленок исследовали с помощью ZOOM стереомикроскопа Meiji Techno серии RZ с общим увеличением ×150 в режиме проходящего света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механохимическая активация представляет собой сложный многофакторный физико-химический процесс, изменяющий структуру и степень кристалличности полимеров, что отражается в первую очередь на их физических свойствах. В табл. 1 приведены обозначения образцов, принятые в работе, время механохимической активации и доза механической энергии, а также значения насыпной и истинной плотностей, пористости, гигроскопичности, влагосодержания, время растворения в воде при 90°C. Исследуемые полимерные порошки относятся к средним по величине насыпной плотности, которая изменяется от 0.6 до 0.9 г/см^3. Обнаружено, что с увеличением дозы механической энергии от 0.74 до 1.24 кДж/г истинная плотность образцов КМЦ и ПВС увеличивается на 4 и 7%, насыпная плотность уменьшается на 1 и 3%, пористость увеличивается на 3 и 9% соответственно. Наблюдается увеличение гигроскопичности и влагосодержания полимерных композитов ПВС/КМЦ на 8–12 и 4–6% с повышением дозы механической энергии на указанную выше величину и на 13 (PC_{21}-3 и PC_{12}-3) и 11% (PC_{21}-5

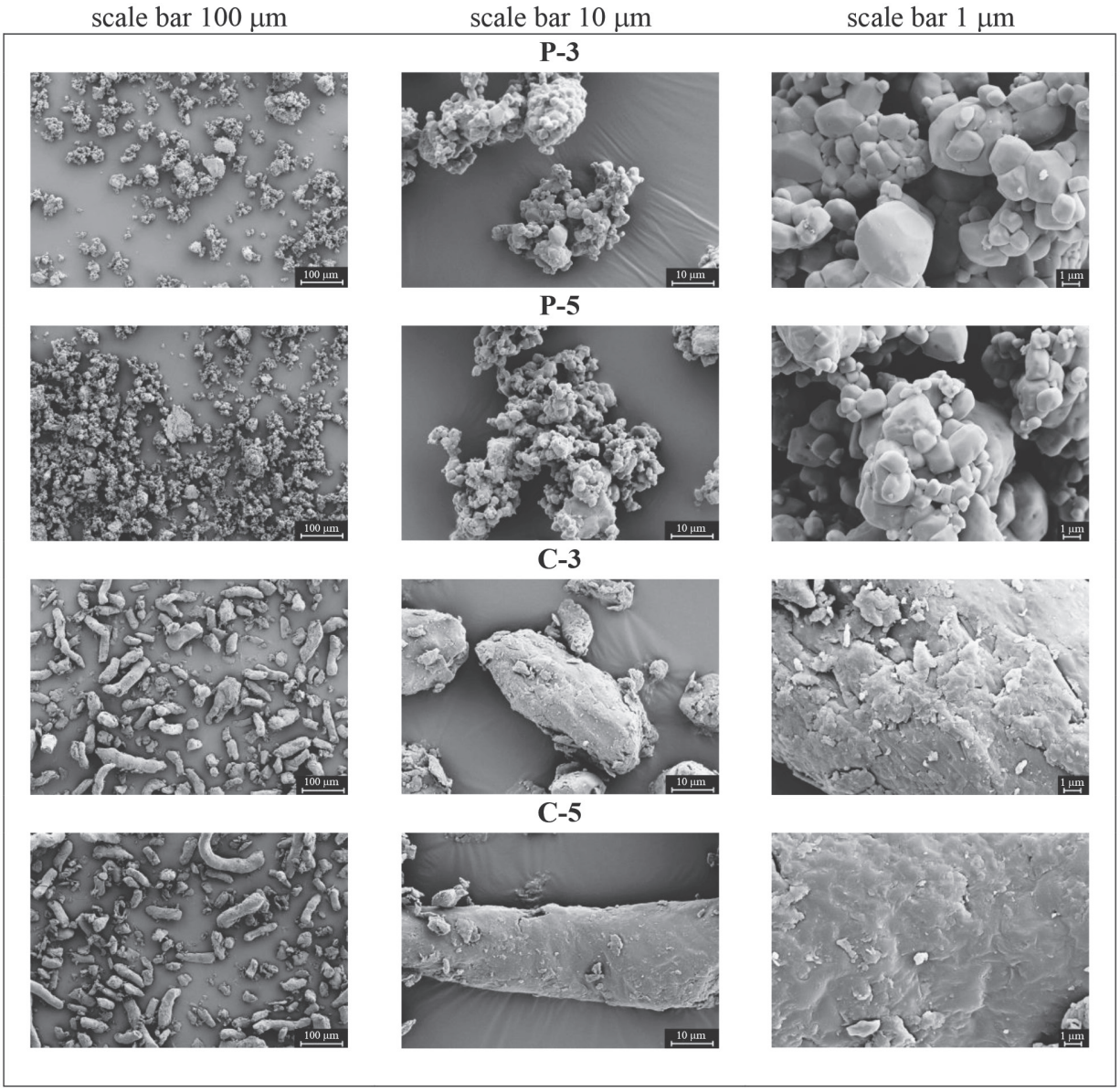

Рис. 1. СЭМ-изображения механоактивированных поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы: Р – ПВС; С – КМЦ; 3 и 5 – время механохимической активации, мин.

и $РС_{12}$-5) с увеличением в них содержания КМЦ на 34%. Эти изменения объясняются увеличением содержания аморфной фазы в механоактивированных образцах. Пористость порошков полимерных композитов принимает значения от 42 до 58% и увеличивается на 9–18% при повышении дозы механической энергии на 0.5 кДж/г. Максимальные значения истинной плотности и пористости регистрируются у композитов $РС_{11}$-3 и $РС_{12}$-5 соответственно. Время растворения порошков в воде увеличивается с повышением содержания в их составах КМЦ и дозы подведенной механической энергии. Механоактивированная КМЦ переходит в жидкое состояние в 2–4 раза дольше, чем подвергнутый аналогичному воздействию ПВС. Легче остальных растворяются в воде те образцы композитов, в составе которых, как правило, преобладает ПВС – $РС_{21}$-3; $РС_{11}$-3; $РС_{21}$-5 (1 г/дл); $РС_{21}$-5 (2 г/дл). Следует подчеркнуть, что невысокая насыпная плотность порошков благоприятствует формированию ажурных композиционных волокнистых материалов [19]. Найдено, что невысокой насыпной плотностью ($\rho_{нас} < 0.7$ г/см^3) и вместе с тем наибольшей гигроскопичностью характеризуются композиты $РС_{11}$-5; $РС_{12}$-5, а наибольшей пористостью – $РС_{12}$-5; $РС_{11}$-3.

На рис. 1 показаны СЭМ-изображения механоактивированных полимерных порошков ПВС и КМЦ при трех увеличениях. Обнаружено, что ПВС имеет сложную морфологию, представляющую собой агломераты из агрегатов полидисперсных частиц глобулярной формы. Повышение дозы поглощенной энергии от 0.74 до 1.24 кДж/г приводит к увеличению размера агломератов в несколько раз и доли агрегатов частиц с более высокой дисперсностью при сохранении общего характера морфологии, наблюдаемой на микрофотографиях образцов полимера Р-3 и Р-5. СЭМ-изображения карбоксиметилцеллюлозы после 3 и 5 мин механохимической активации (С-3 и С-5) качественно похожи и свидетельствуют о том, что этот полимер состоит из имеющих многослойную структуру дефектных фибриллярных чешуйчатых волокон различной длины, имеющих многослойную структуру. Следовательно, в результате механического воздействия ударно-сдвигового типа в ПВС формируется агломерационно-агрегативная структура, а в КМЦ повышается степень дефектности волокон.

Изменения морфологии поверхности частиц после применения механохимической активации ударно-истирающего типа видны также на СЭМ-изображениях композитов ПВС/КМЦ при четырех увеличениях (рис. 2). Анализ этих изображений показал, что агрегаты частиц ПВС размещаются в дефектных областях фибриллярных волокон КМЦ ($РС_{21}$-3) и внедряются в дефектные слои волокон КМЦ ($РС_{21}$-5). При эквимассовом соотношении исходных полимеров в составе композитов также имеется гетерогенная система с агломератами из агрегатов частиц ПВС на волокнах и на их расшелушенной поверхности ($РС_{11}$-3; $РС_{11}$-5). В случае преобладания КМЦ в составах композитов регистрируется наличие трещин на ее волокнах и агрегатов частиц ПВС ($РС_{12}$–3), а также агрегаты с агломератами агрегатов частиц на волокнах КМЦ ($РС_{12}$–5). На всех СЭМ-изображениях образцов ПВС/КМЦ наблюдается неоднородная микроструктура с внедрением агрегатов ПВС в дефектные фибриллярные волокна КМЦ.

Функциональные роли КМЦ и ПВС как основного полимера и полимера-модификатора подтверждаются исследованиями, проведенными методами ДСК и ТГ. Так, потери массы композитов при нагревании коррелируют (r_{xy} = 0.999) с содержанием КМЦ в их составах (табл. 2). На ДСК-кривых механоактивированных КМЦ (С-3 и С-5) первый размытый эндоэффект при 133.9 и 134.3°С соответствует потере физически связанной воды и практически не смещается при увеличении дозы механической энергии, в отличие от второго эндоэффекта, который имеет место при 447.9 и 443.4°С соответственно. Потери массы при 597°С составили 62.70 и 62.81% для С-3 и С-5 соответственно, что указывает на присутствие в полимере фракции нелетучих компонентов [24, 25]. Интенсивный экзотермический эффект при 304.0 и 303.4°С сопровождается основной потерей массы образца ~42% и обусловлен пиролитической фрагментацией [24], многочисленными реакциями деполимеризации, дегидратации, декарбоксилирования, декарбонилирования и др., процессами интенсивного образования радикалов [25].

На ДСК-кривых механоактивированных ПВС (Р-3; Р-5) эндоэффекты, соответствующие плавлению полимера, имеются при $T > 800$°С, после чего следует интенсивное разложение образцов. При этом ТГ-кривые этих полимеров до температуры 600°С практически горизонтальные с потерей массы при термолизе всего до 0.5%. В композитных образцах ПВС/КМЦ наблюдается только первый эндотермический эффект, смещенный в сторону более низких температур по сравнению с ДСК-кривыми механоактивированных полимеров С-3 и С-5 (табл. 2). Наиболее значительные смещения эндоэффекта указывают на разрыхленную структуру и регистрируются для образцов с эквимассовым соотношением полимеров – 11 и 9% для $РС_{11}$-3 и $РС_{11}$-5 соответственно.

На ДТГ-кривых КМЦ и композитов ПВС/КМЦ выделяются две ступени потери массы при термолизе: первый в интервале от 50 до 200, второй (основной) – от 240 до 340°С. Вид всех ТГ-кривых, кроме таковых для ПВС (Р-3, Р-5), качественно схожий. При этом значения потерь массы образцов с одинаковым составом, подвергшихся механохимическому воздействию дозой 0.74 и 1.24 кДж/г, различаются между собой не более чем на 1%. На термограммах образцов ПВС/КМЦ отсутствуют тепловые эффекты в температурном интервале 400–600°С и меньшие потери массы на всех ступенях у ТГ-кривых (табл. 2). Результаты ДСК-ТГ показали, что механоактивированный ПВС претерпевает фазовые превращения только выше 800°С, КМЦ содержит фракцию нелетучих веществ, а термостойкость композитов ПВС/КМЦ, в которых КМЦ играет роль матрицы, а ПВС – полимера-модификатора, снижена не более чем на 9–12% по сравнению с механоактивированной КМЦ.

Изменения в ИК-спектрах механоактивированных ПВС и КМЦ убедительно указывают на структурные преобразования, инициированные поглощением твердыми полимерами механической энергии (рис. 3). Две широкие п.п. в области валентных колебаний ОН-групп с максимумами при 3567 и 3179 трансформируются в одну широкую п.п. ~3300 $см^{-1}$ (ИК-спектры образцов С-3 и С-5), что свидетельствует о структурной перестройке в системе водородных связей и уменьшении энергетически неравноценных ее типов. Асимметричным валентным колебаниям метиленовой группы принадлежат п.п. при 2874 и 2907 $см^{-1}$, а колебаниям С–Н в метильной группе – п.п. в области

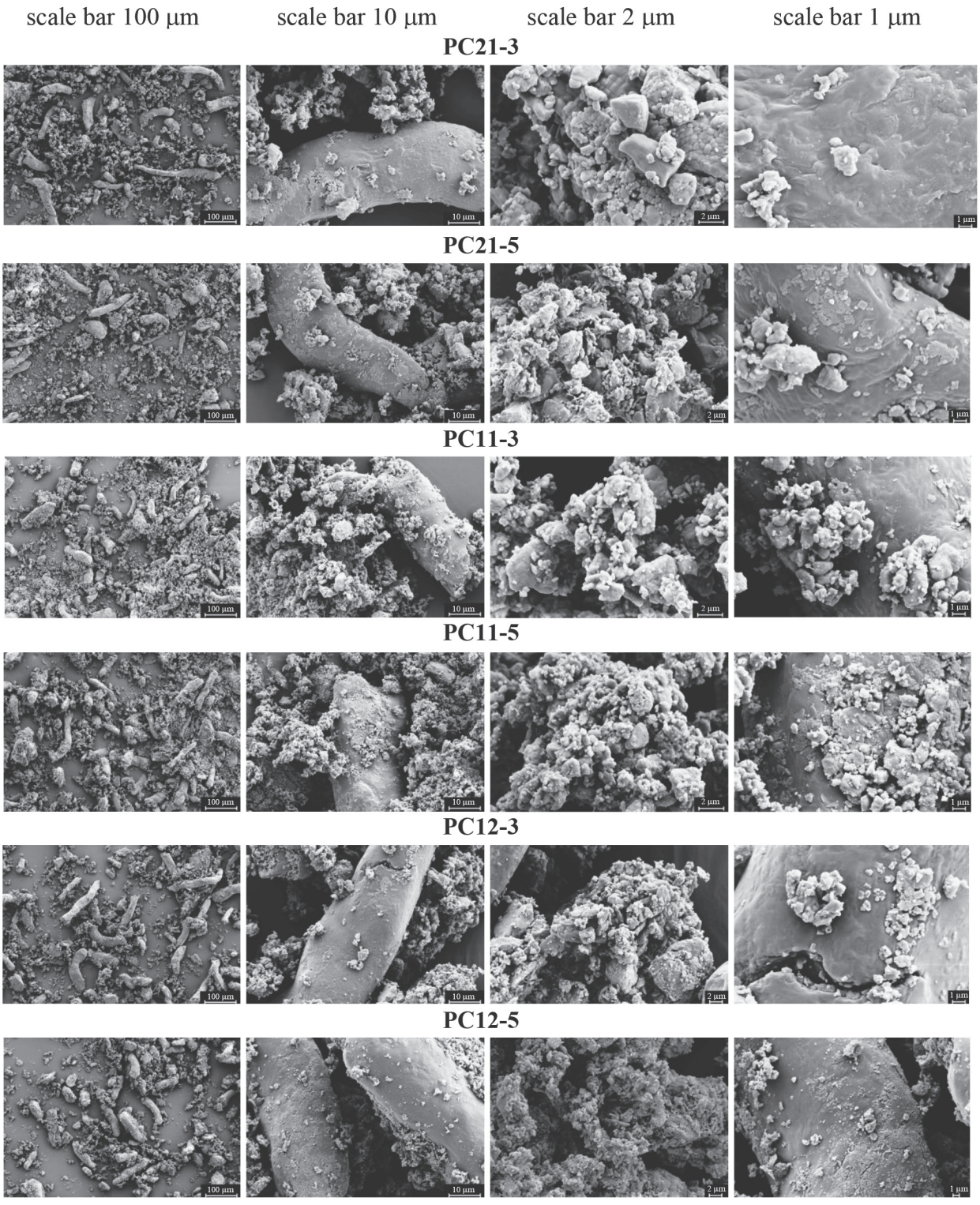

Рис. 2. СЭМ-изображения механокомпозитов: РС – поливиниловый спирт/карбоксиметилцеллюлоза; 21, 11, 12 – массовые соотношения ПВС: КМЦ = 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2; 3, 5 – время механохимической активации, мин.

1400–1470 $см^{-1}$. Интенсивная п.п. при ~1610 $см^{-1}$ характеризует колебания карбоксилат-аниона (COO^-). Поглощение в области 1140–1065 $см^{-1}$ относится к антисимметричным колебаниям эфирных связей С–О–С. Уменьшение интенсивности п.п. при 1030 $см^{-1}$ (валентные колебания

Таблица 2. Потери массы и остаточные массы (Δm; m), температуры тепловых эффектов (T) на термограммах полимерных образцов с содержанием карбоксиметилцеллюлозы ω, подвергнутых воздействию с удельной дозой механической энергии D

Образцы	$\omega_{КМЦ}$, %	D, кДж/г	Δm, %			m_{597}, %	T, °C	
			100°C	240°C	340°C		эндотермы	экзотермы
Р-3	0	0.74	0.02	0.01	0.06	72.60*	814	–
$РС_{21}$-3	33		1.58	3.50	17.39	78.86	133	305
$РС_{11}$-3	50		2.40	5.52	26.16	68.70	119	306
$РС_{12}$-3	67		2.42	7.01	34.84	58.18	128	304
С-3	100		2.87	10.43	52.27	37.30	134; 448	304; 505
Р-5	0	1.24	0.13	0.22	0.29	75.96*	817	–
$РС_{21}$-5	33		1.66	3.50	16.87	79.66	131	306
$РС_{11}$-5	50		2.23	5.41	25.79	69.18	122	305
$РС_{12}$-5	67		2.50	7.31	35.36	57.71	127	304
С-5	100		2.90	10.40	51.97	37.19	134; 443	303

* Указана остаточная масса при 997°C.

С–О связи в первичной спиртовой группе [26]) по сравнению с интенсивностью п.п. при 1057 $см^{-1}$ (валентные колебания С–О в связи HC^3–ОН [26]) указывают на механодеструкцию в образце С-5 с участием гидроксильных групп у C^6. Следовательно, изменения наблюдаются в области валентных колебаний ОН-групп и С–О–С-групп. Индекс кристалличности, являющийся результатом межцепочечных водородных связей и критерием реакционной способности полисахарида [27], составляет 1.48 (С-3) и 1.42 (С-5), т.е. снижается на 4% при увеличении дозы механической энергии. Известно [27], что разорванные цепи целлюлозы обладают большей свободой для формирования более высокоорганизованных структур.

П.п. углеродной цепи наблюдаются в области 900–1200 $см^{-1}$, а маркером степени кристалличности ПВС служит п.п. при 1140 $см^{-1}$ [9], которая отсутствует в спектрах его механоактивированных образцов. Максимум п.п. при 1069 $см^{-1}$, соответствующий валентным колебаниям связей С–С, смещается вследствие увеличения дозы механической энергии в сторону более низких частот и регистрируется при 1037 $см^{-1}$ (ИК-спектры образцов Р-3 и Р-5). При этом максимумов п.п. становится намного меньше и снижается их интенсивность (рис. 3). Интенсивные п.п. валентных и деформационных колебаний ОН-групп регистрируются при ~3400 и 1651 $см^{-1}$ соответственно (Р-3) и при 3453 и 1624 $см^{-1}$ (Р-5) соответственно (рис. 3). П.п. валентных колебаний Csp^3-Н групп отсутствуют (Р-3) или очень слабые и наблюдаются при 2924, 2855 $см^{-1}$ (Р-5). П.п. слабой интенсивности при 995 (Р-3) и 953 $см^{-1}$ (Р-5) могут принадлежать деформационным колебаниям С–Н фрагментов –СН=СН–. Значительные смещения максимумов полос поглощения в низкочастотную область объясняются изменением величин межмолекулярного взаимодействия и дегидратацией с образованием сопряженных полиеновых структур (рис. 4) [21], в большей степени в образце Р-5.

В ИК-спектрах композитов ПВС/КМЦ с соотношением полимеров 2:1 легко увидеть незначительные смещения многих п.п. в высокочастотную область на 2–7 $см^{-1}$, вызванные уменьшением частиц полимера, и вместе с тем незначительные смещения п.п. в низкочастотную область, указывающие на повышение энергии возбуждения (рис. 3). При эквимассовом соотношении ПВС и КМЦ в ИК-спектрах образцов $РС_{11}$-3 и $РС_{11}$-5 наблюдаем смещение характеристической п.п. при 1613 на 5 $см^{-1}$ в сторону более высоких частот с повышением ее интенсивности. Такой “голубой” сдвиг может указывать на повышение дисперсности частиц порошка, а увеличение относительной интенсивности п.п. на ~29% свидетельствует о повышении содержания карбоксилат-анионных групп. Также

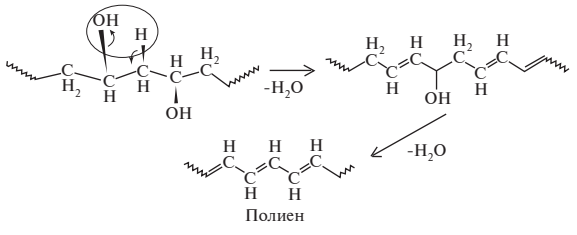

Рис. 4. Схема образования полиеновых структур из поливинилового спирта.

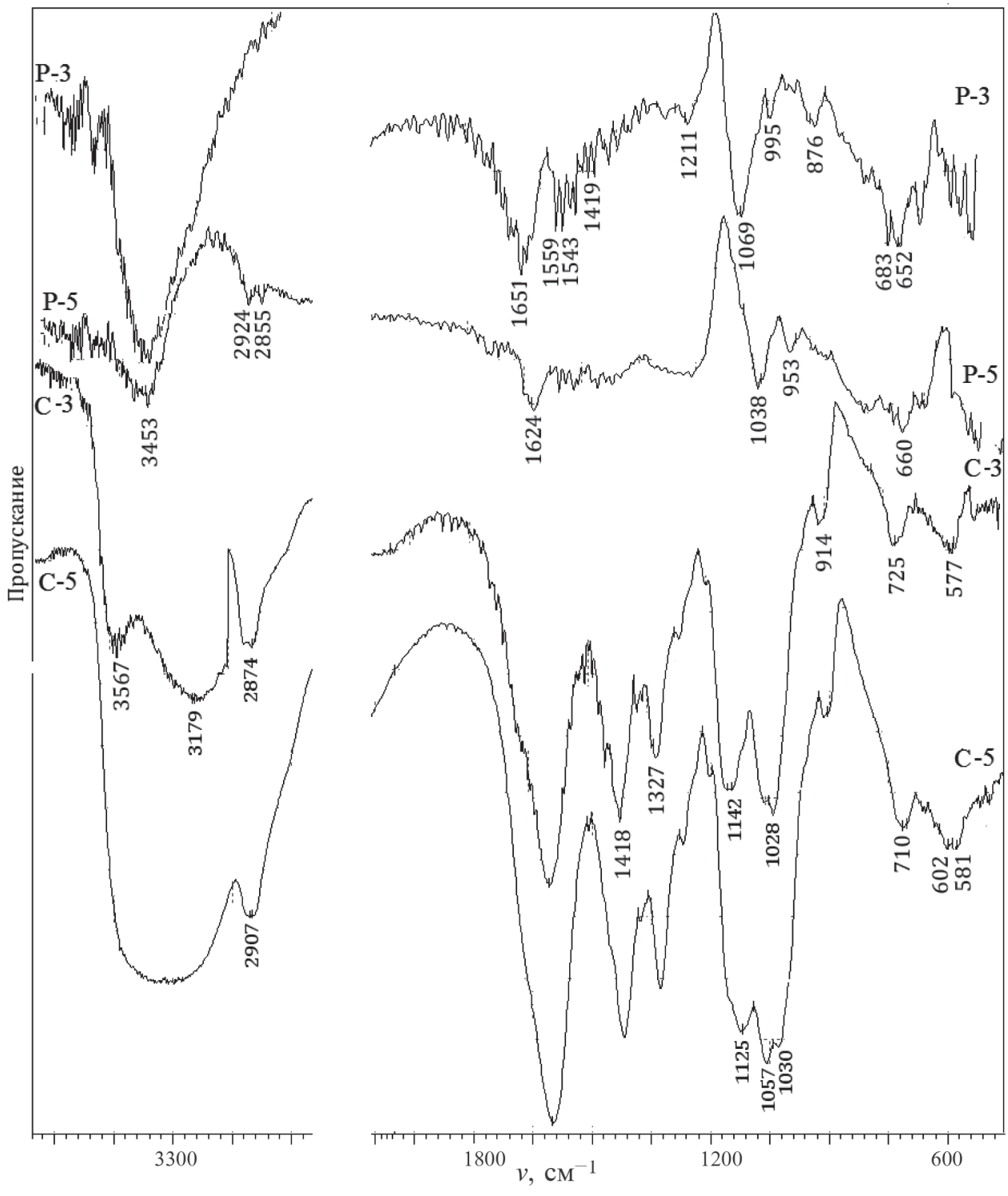

Рис. 3. ИК-спектры механоактивированных поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы: Р – ПВС; С – КМЦ; 3 и 5 – время механохимической активации, мин.

имеют место и смещения п.п. в коротковолновую область спектра и исчезновение п.п. при 984 $см^{-1}$ ($РС_{11}$-3) после 5 мин механической активации. Изменения в ИК-спектрах композитных образцов с соотношением ПВС и КМЦ 1 : 2 затрагивают область валентных колебаний ОН-групп, С–Н-групп, СОО- и С–О–С-групп (рис. 4). Следовательно, структурные изменения, регистрируемые

Таблица 3. Мутность (τ) полимерных растворов при λ = 400 нм, коэффициент детерминации (R^2) и тангенс угла наклона (tgα) прямых $\lg D = f(\lg\lambda)$, среднемассовый радиус надмолекулярных образований ($\bar{r}_\omega$)

Образцы	τ, см$^{-1}$		R^2	tgα	$\bar{r}_\omega$, нм	τ, см$^{-1}$		R^2	tgα	$\bar{r}_\omega$, нм
	t = 0 ч	t = 96 ч				t = 0 ч	t = 96 ч			
	Концентрация раствора 1 г/дл					Концентрация раствора 2 г/дл				
Р-3	0.10	0.06	0.964	1.96	160	0.17	0.13	0.972	2.99	91
$РС_{21}$-3	0.12	0.09	0.967	1.26	207	0.20	0.21	0.964	1.06	220
$РС_{11}$-3	0.18	0.16	0.918	1.23	209	0.39	0.44	0.961	1.26	207
$РС_{12}$-3	0.26	0.28	0.909	0.84	235	0.44	0.55	0.932	0.94	229
С-3	0.22	0.24	0.949	1.27	206	0.46	0.53	0.936	1.13	216
Р-5	0.15	0.05	0.984	1.08	219	0.44	0.33	0.911	1.34	202
$РС_{21}$-5	0.19	0.20	0.828	1.30	204	0.32	0.37	0.985	0.78	239
$РС_{11}$-5	0.14	0.13	0.951	1.33	202	0.28	0.29	0.948	1.02	223
$РС_{12}$-5	0.17	0.18	0.999	1.39	198	0.51	0.43	0.903	0.72	243
С-5	0.34	0.38	0.958	0.89	232	0.69	0.58	0.849	0.66	247

в ИК-спектрах полимерных композитов, убедительно показывают наличие процессов диспергирования полимерных частиц и также их агрегации с участием водородных связей, возникающих между гидроксильными группами КМЦ и ПВС, и эфирных связей карбоксиметилцеллюлозы.

В растворах смесей КМЦ и ПВС изменяются конформации макромолекул и происходит перестройка структурной организации [28]. Известно, что КМЦ со степенью замещения СЗ = 1.2 молекулярно растворяется в воде с локально жесткой конформацией [29]. С увеличением концентрации КМЦ образуются макромолекулярные ассоциаты – явление, проявляющееся в увеличении размера частиц, рассеивающих свет [30, 31]. Выявлено, что мутность полимерных растворов увеличивается с повышением дозы подведенной механической энергии от 0.74 до 1.24 кДж/г. Наблюдающееся уменьшение мутности растворов 1 г/дл образцов Р-3; Р-5; $РС_{21}$-3; $РС_{11}$-3; $РС_{11}$-5 и 2 г/дл Р-3; Р-5; $РС_{12}$-5; С-5 обусловлено флуктуациями плотности и чувствительностью ансамбля надмолекулярных частиц к любым, не всегда контролируемым возмущениям системы [32]. Наиболее устойчивыми во времени можно считать водные растворы композитов $РС_{21}$-5; $РС_{11}$-5; $РС_{12}$-5 и $РС_{21}$-3; $РС_{11}$-5 концентраций 1 и 2 г/дл соответственно. Среднемассовый радиус надмолекулярных образований в водных растворах полимеров (табл. 3), вычисленный по зависимостям логарифма оптической плотности от логарифма длины волны (рис. 5) методом Геллера [23], принимает значения от 198 (1 г/дл $РС_{12}$-5) до 243 нм (2 г/дл $РС_{12}$-5).

Структурообразование полимеров в водных растворах и их надмолекулярные структуры оказывают влияние на морфологию полимерных пленок (рис. 6). На заключительных стадиях высушивания пленок ПВС происходит его кристаллизация с образованием дендритных и сферолитоподобных кристаллов, срастающихся друг с другом. Наблюдаемые явления согласуются с литературными данными о надмолекулярных частицах, представляющих собой фрагменты наиболее совершенных кристаллитов [33], и интенсификации процессов кристаллизации макромолекул в механическом поле [34]. КМЦ образует однородные прозрачные пленки. Пленки полимерных композитов имеют сросшиеся разветвленные кристаллические морфологии. Исключение составляет образец $РС_{11}$-5, на оптическом изображении которого видны соединяющиеся сферолитные оболочки и дендритные оси первого порядка. Известно [35], что повышение концентрации полимера-модификатора (ПВС), сопровождающееся расслоением системы, ведет к разрушению каркасной сетки макромолекул модификатора и к его выделению в дисперсное состояние. Очевидно, по этой причине на оптических изображениях полимерных пленок, полученных из растворов 1 и 2 г/дл образцов $РС_{21}$-3, $РС_{21}$-5, видна сегрегация полимеров. Повышение концентрации растворов до 2 г/дл изменяет характер морфологии кристаллических форм полимеров (рис. 5). Так, на изображении пленки ПВС после 3 минут механохимического воздействия (образец Р-3) наблюдаются хорошо оформленные дендриты, а после 5-минутной механоактивации – монокристаллы полимера (образец Р-5). Кристаллизация полимеров свидетельствует о сильных межцепных взаимодействиях. Для пленок КМЦ из раствора концентрации 2 г/дл по сравнению с концентрацией 1 г/дл существенных изменений

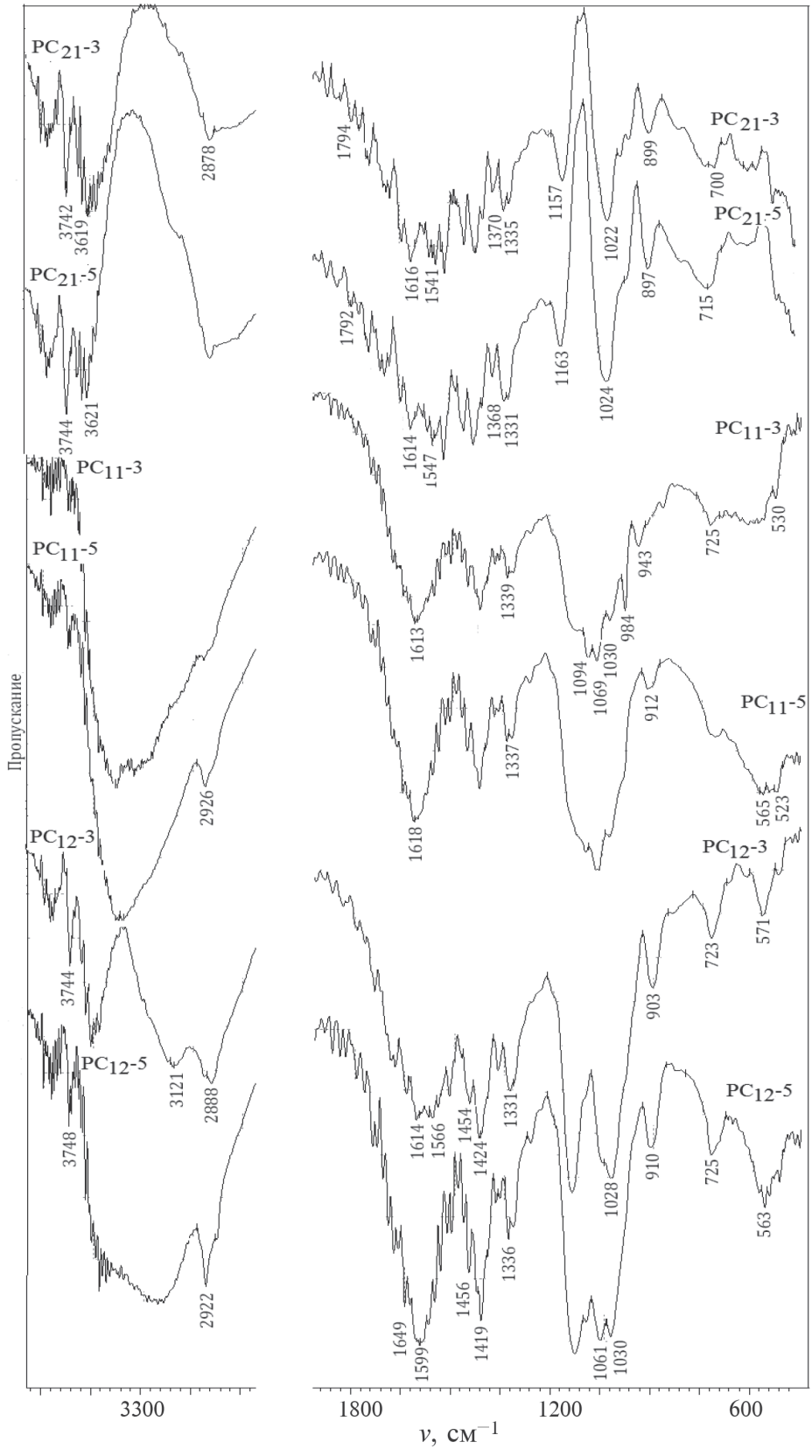

Рис. 5. ИК-спектры механокомпозитов: РС – поливиниловый спирт/карбоксиметилцеллюлоза; 21, 11, 12 – массовые соотношения ПВС : КМЦ = 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2; 3, 5 – время механохимической активации, мин.

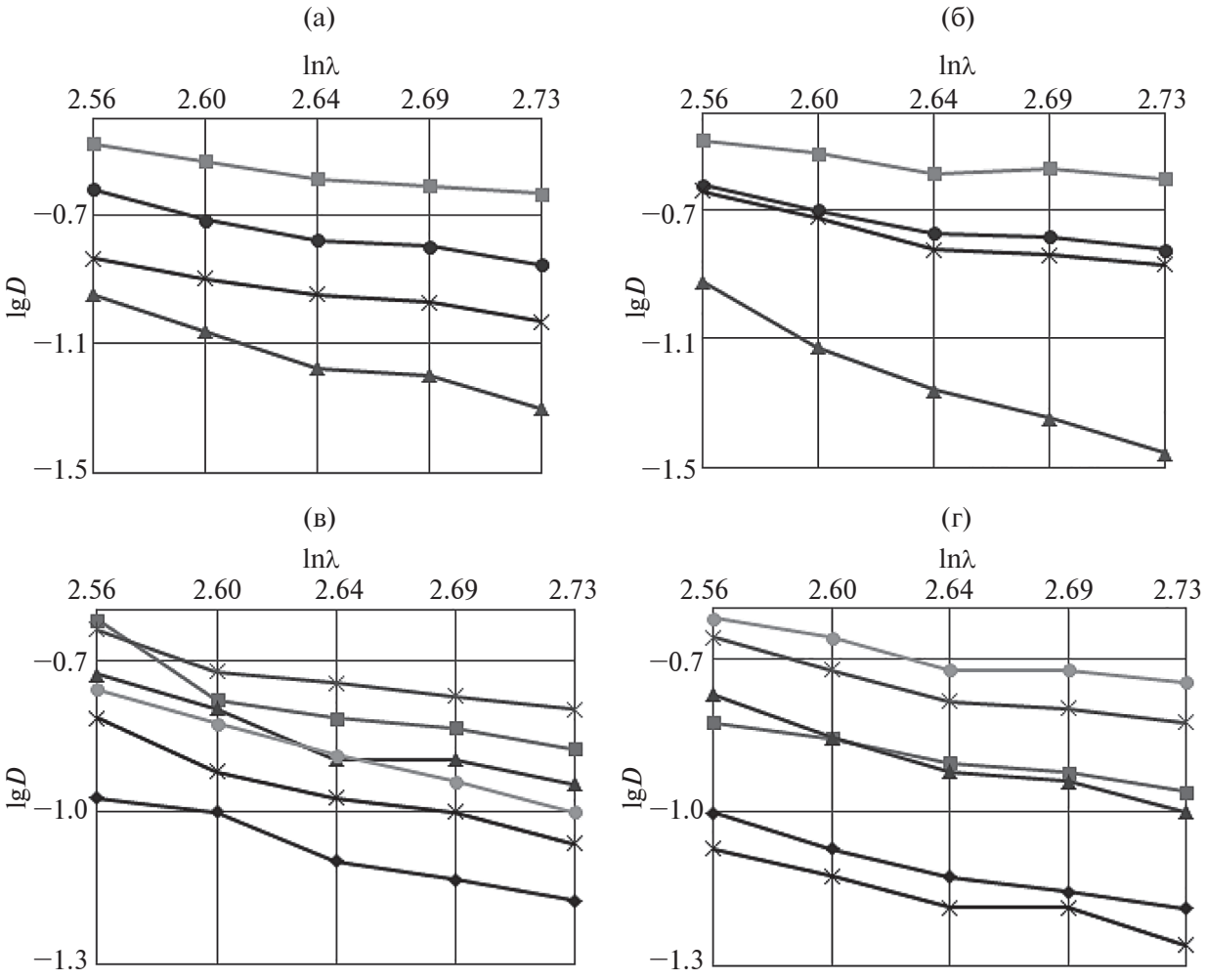

Рис. 6. Зависимость логарифма оптической плотности полимерных растворов от логарифма длины волны для концентраций 1 и 2 г/дл (а, в): —●— С-3; —■— С-5; —▲— Р-3; —×— Р-5; (б, г): —◆— $РС_{21}$-3; —■— $РС_{21}$-5; —▲— $РС_{11}$-3; —×— $РС_{11}$-5; —ж— $РС_{12}$-3; —•— $РС_{12}$-5.

не выявлено. Кроме, конечно, темных примесных включений – полиеновых сопряженных структур, придающих порошку сероватый оттенок и снижающих прозрачность пленки. У полимерных композитов $РС_{11}$-3; $РС_{11}$-5; $РС_{12}$-3; $РС_{12}$-5 оптические изображения включают хаотически ориентированные разветвленные пучки и квазисферические дисперсные темные образования. На их фоне выделяются изображения образцов $РС_{21}$-3 и $РС_{21}$-5, представляющие собой ориентированные пучки и дендрито-сферолитоподобные кристаллические формы. Следовательно, увеличение дозы подведенной механической энергии (времени механохимической активации) стимулирует кристаллизацию поливинилового спирта при высыхании пленок и изменяет вид кристаллических форм полимеров. Прозрачными остаются полимерные пленки, полученные из растворов механоактивированной КМЦ, концентраций 1 и 2 г/дл, а наименее гетерогенной – пленка из полимерного раствора образца $РС_{11}$-5 и концентрации 1 г/дл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью виброистирателя ИВС-4 (0.55 кВт; 1500 об/мин) получены средние по величине насыпной плотности порошки – перспективные для многочисленных применений полимерные композиты поливиниловый спирт/карбоксиметилцеллюлоза с массовым соотношением 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2 и длительностью механохимического воздействия 3 и 5 мин (доза механической энергии 0.74; 1.24 кДж/г). Выявлено, что полимерные порошки композитов имеют неоднородную микроструктуру, в которой глобулярные агрегаты поливинилового спирта внедрены в пористые и дефектные волокна карбоксиметилцеллюлозы. Вследствие ударно-сдвигового воздействия

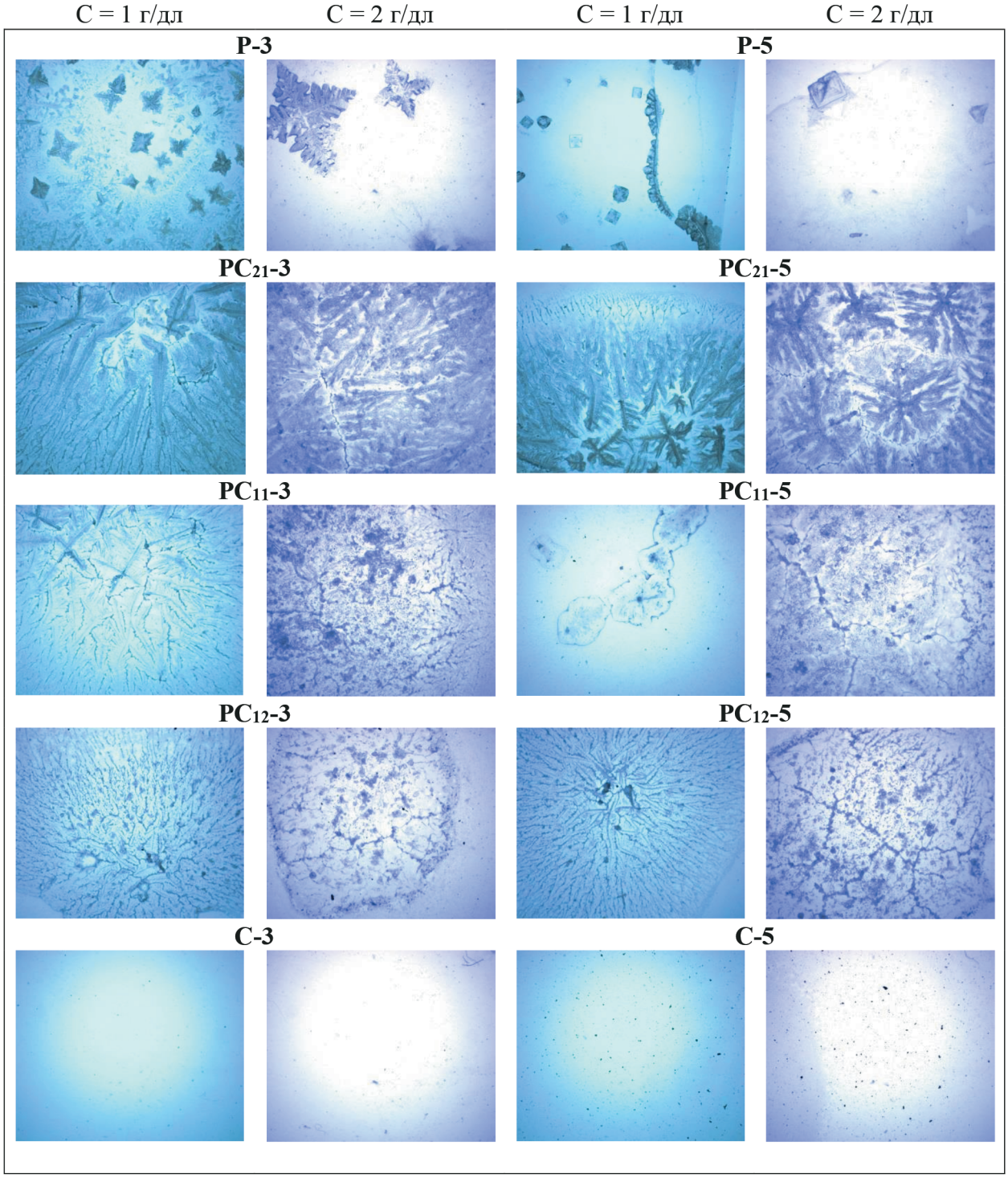

Рис. 7. Оптические изображения полимерных пленок, полученных из растворов концентраций 1 и 2 г/дл (увеличение x150): P – ПВС; C – КМЦ; PC – композиты поливиниловый спирт/карбоксиметилцеллюлоза; 21, 11, 12 – массовые соотношения ПВС : КМЦ = 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2; 3, 5 – длительность механохимической активации, мин.

с дозой 1.24 кДж/г порошки полимерных композитов с соотношением ПВС : КМЦ, равным 1 : 1 и 1 : 2, становятся более рыхлыми и пористыми, а с соотношением 2 : 1 – менее пористыми. У образца ПВС/КМЦ с содержанием ПВС в составе 67 мас. % имеются включения полиеновых

фрагментов – продукта механодеструкции поливинилового спирта.

Потери массы при нагревании композитов повышаются симбатно с увеличением в составах содержания карбоксиметилцеллюлозы, в основном в температурном интервале от 240 до 340°С. Показано, что вследствие поглощения механической энергии происходит изменение межмолекулярного взаимодействия с участием гидроксильных групп карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта, а также эфирных групп карбоксиметилцеллюлозы. Выявлено, что морфология полимерных пленок композитов имеет вид сросшихся дендритных, сферолитных и пучковых кристаллитных форм и обусловлена стимулированной механическим полем кристаллизацией поливинилового спирта. Среднемассовые радиусы надмолекулярных образований в водных растворах концентраций 1 и 2 г/дл составляют ~200 нм. Установлено, что водный раствор концентрации 1 г/дл образца с эквимассовым соотношением указанных полимеров в композите и дозой механической энергии 1.24 кДж/г достаточно прозрачный и стабильный, мутность составляет 0.14 $см^{-1}$ и не изменяется более чем на 7% за 96 ч.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование проводили в соответствии с темой НИР ГЗ ИХС РАН 0081-2022-0006.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Студеникина Л.Н., Корчагин В.И., Иушин В.О., Мельников А.А.* Влияние природы наполнителя на свойства композита “поливиниловый спирт: полисахарид” // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 1. С. 111–118. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3226
2. *Khoramabadi H.N., Arefian M., Hojjati M., Tajzad I., Mokhtarzade A., Mazhar M., Jamavari A.* A review of polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose (PVA/CMC) composites for various applications // Journal of Composites and Compounds. 2020. № 2. P. 69–76. https://doi.org/10.29252/jcc.2.2.2
3. *Жилякова Е.Т., Попов Н.Н., Халикова М.А., Новикова М.Ю., Придачина Д.В.* Технологические характеристики супрамикроструктурированного комбинированного пролонгатора-загустителя Na-КМЦ и ПВС // Международный журнал экспериментального образования. 2015. № 4. (ч. 2). С. 450–452.
4. *Аракелов Г.Г., Смирнова К.С., Ничволодин А.Г., Хижняк С.Д., Соколов А.В., Пахомов П.М.* Композиционные пленки на основе поливинилового спирта и Na-карбоксиметилцеллюлозы для сепарационных целей // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 7. С. 963–968. https://doi.org/10.31857/S0044461820070063
5. *Лазарева Т.Г., Ильющенко И.А., Алимов И.Ф.* Пленочные материалы на основе поливинилового спирта и поликислот // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1481–1485.
6. Патент № 2200716 C2 Российская Федерация, МПК C04B 16/12, C04B 18/02, C04B 18/26. Композиция для получения теплоизоляционного материала и теплоизоляционный материал на ее основе: № 2000119937/04: заявл. 27.07.2000 опубл. 20.03.2003 / В.В. Мальцев, А.В. Разумовский; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие “Научно-исследовательский и проектный институт “Научстандартдом – Гипролеспром”. 8 **с**.
7. *Liu D., Zhang C., Pu Y., Chen S., Li H., Zhong Y.*. Novel colorimetric films based on polyvinyl alcohol/sodium carboxymethyl cellulose doped with anthocyanins and betacyanins to monitor pork freshness // Food chemistry. 2023. V. 404. P. 134426. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134426
8. *Taghizadeh M.T., Sabouri N., Ghanbarzadeh B.* Mechanochemical activation of carboxy methyl cellulose and its thermoplastic polyvinyl alcohol/starch biocomposites with enhanced physicochemical properties // International Journal of Biochemistry and Biophysics. 2013. V. 1. № 1. P. 9–15. https://doi.org/10.13189/ijbb.2013.010102
9. *Розенберг М.Э.* Полимеры на основе винилацетата. Ленинград: Химия, 1983. 176 с.
10. *Лысенко А.А., Федорова Ю.Е., Морозова М.А., Абуркина Е.А., Тиранов В.Г.* Получение и исследование пленочных нанокомпозитов на основе поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы, армированных углеродными нанотрубками // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. 2017. № 3. С. 66–70.
11. *Труфакина Л.М.* Свойства полимерных композитов на основе поливинилового спирта // Известия Томского политехнического университета. Химия и химические технологии. 2014. Т. 325. № 3. С. 92–97.
12. *Гущин Н.А., Островидова Г.У., Соснов Е.А.* Полимерные пленочные антимикробные композиты медицинского назначения // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 1. С. 132–135.
13. *Wang Sh., Zhang Q., Tan B., Liu L., Shi L.* pH-Sensitive poly(vinyl alcohol)/sodium carboxymethylcellulose hydrogel beads for drug delivery // Journal of

Macromolecular Science. Part B: Physics. 2011. V. 50 № 12. P. 2307–2317. https://doi.org/10.1080/00222348.2011.563196

14. *Кувшинова Л.А., Канева М.В., Удоратина Е.В.* Карбоксиметилцеллюлоза, модифицированная раствором тетрахлорида титана // Журнал общей химии. 2019. Т. 89. № 4. С. 632–638. https://doi.org/10.1134/S0044460X19040206
15. *Wahyuni H.S., Yuliasmi S., Winata G.* Synthesis of sodium carboxymethyl cellulose-based hydrogel from durian (*Durio zibethinus*) rind using aluminium sulphate as crosslinking agent // Trop. J. Nat. Prod. Res. 2021. V. 5. № 5. P. 873–876. https://doi.org/10.26538/tjnpr/v5i5.13
16. *Alfindee M., Sweah Z.J., Saki T.A.* Preparation and characterization of polymer blends based on carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, and polyvinylpyrrolidone // Egyptian Journal of Chemistry. 2021. V. 64. № 5. P. 2679–2684. https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2021.57276.3234
17. *Жилякова Е.Т., Попов Н.Н., Новикова М.Ю., Новиков О.О., Халикова М.А., Казакова В.С.* Изучение физико-химических и технологических характеристик натрий карбоксиметилцеллюлозы с целью создания пролонгированных лекарственных форм с жидкой дисперсионной средой // Научные ведомости. Серия Медицина. Фармация. 2011. V. 13. № 4 (99). С. 146–153.
18. *Жилякова Е.Т., Новиков О.О., Халикова М.А., Попов Н.Н., Сабельникова Н.Н., Даниленко Л.М.* Изучение физико-химических свойств супрамикроструктурированного поливинилового спирта // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация. 2010. V. 12. № 22 (93). С. 47–51.
19. *Михайлов А.А., Краснов А.А., Дюрягин Б.С.* Получение ажурных композиционных волокнистых композиционных материалов через механоактивацию полимерно-неорганической смеси // Конструкции из композиционных материалов. 2003. № 4. С. 7–19.
20. *Новиков О.О., Жилякова Е.Т., Попов Н.Н.* Разработка состава и технологии пролонгированных комбинированных глазных капель антимикробного действия // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 6. С. 1015–1023.
21. *Gilman J.W., Vander Hart D.L., Kashiwagi T.* Thermal decomposition chemistry of poly(vinyl alcohol) // ACS Symposium Series: Fire and Polymers II. 1995. V. 599. P. 161–185. https://doi.org/10.1021/bk-1995-0599.ch011
22. *Петропавловский Г.С.* Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Ленинград: Наука, 1988. 298 с.
23. *Heller W., Bhathagar H.L., Nakagaki M.* Theotetical investigations on the light scattering of spheres. XIII. The "Wavelength exponent" of differential turbidity spectra // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 5. P. 1163–1170. https://doi.org/10.1063/1.1732710
24. *El-Sakhawy M., Tohamy H.-A.S., Salama A., Kamel S.* Thermal properties of carboxymethyl cellulose acetate butyrate // Cellulose Chem. Technol. 2019. V. 53. № 7–8. P. 667–675. https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.65
25. *Дейнеко И.П.* Химические превращения целлюлозы при пиролизе // Лесной журнал. 2004. № 4. С. 97–112.
26. *Котенёва И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А.* Анализ модифицированной целлюлозы методом ИК-спектроскопии // Химия растительного сырья. 2011. № 1. С. 21–24.
27. *Goldstein I.S.* Wood formation and properties / Chemical properties of wood, Editor(s): Jeffery Burley. Encyclopedia of Forest Sciences. Elsevier, 2004. P. 1835–1839. https://doi.org/10.1016/B0-12-145160-7/00042-9
28. *Бочек А.М., Шевчук И.Л., Калюжная Л.М.* Свойства водных растворов смесей карбоксиметилцеллюлозы разной степени ионизации с поливиниловым спиртом // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 4. С. 660–665.
29. *Lopez C.G., Rogers S.E., Colby R.H., Graham P., Cabral J.T.* Structure of sodium carboxymethyl cellulose aqueous solutions: A SANS and rheology study // J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. 2015. V. 53 № 7. P. 492–501. https://doi.org/10.1002/polb.23657
30. *Вшивков С.А., Бызов А.А.* Фазовое равновесие, структура и реологические свойства системы карбоксилметилцеллюлоза – вода // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2013. Т. 55. № 2. С. 170–175. https://doi.org/10.7868/S0507547513020165
31. *Шачнева Е.Ю., Магомедова З.А., Малачиева Х.З.* Изучение физико-химических свойств частиц карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в водных растворах // Техника и технология пищевых производств. 2014. № 1. С. 152–155.
32. *Кленин В.И., Федусенко И.В., Клохтина Ю.И.* Структура растворов кристаллизующихся полимеров. Влияние способа растворения // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2003. Т. 45. № 12. С. 2054–2062.
33. *Федусенко И.В., Кленин В.И., Клохтина Ю.И.* Влияние механического поля на формирование надмолекулярного порядка в водных растворах поливинилового спирта // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1591–1597.
34. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. Москва: Химия, 1980. 280 с.
35. *Липатов Ю.С.* Коллоидная химия полимеров. Киев: Химия, 1984. 344 с.