

ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕМ С КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ, ЗАМЕЩЕННЫМИ 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОМ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ РАСТВОРОВ В ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ

© 2024 г. Д. Л. Буслаев^а, А. М. Бочек^{а,*}, Е. Н. Власова^а, В. К. Лаврентьев^а, И. В. Гофман^а, И. В. Абалов^а

^а Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения
“Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” –
Институт высокомолекулярных соединений
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

*e-mail: abochek@mail.ru

Поступила в редакцию 19.09.2024 г.

После доработки 27.11.2024 г.

Принята к публикации 11.12.2024 г.

Получены пленки полиуретанов на основе смесей диацетата целлюлозы с полипропиленгликолем с концевыми группами, замещенными 2,4-толуиленизоцианатом, из растворов в ДМАА. Методами Фурье-ИК-спектроскопии, РСА и ТМА изучена структурная организация пленок и определены температуры стеклования пленок с разным содержанием сшивающего агента. Изучены механические характеристики пленочных материалов. С ростом количества введенного сшивающего реагента (до 43 мас. %) наблюдается последовательное снижение модуля упругости, предела пластичности, прочности и предельной деформации разрушения пленок.

DOI: 10.31857/S2308112024040013, EDN: MCVEQO

Несмотря на интенсивное развитие в последние десятилетия технологий производства изделий из синтетических полимеров, интерес к использованию природных полимеров не ослабевает. Это обусловлено их воспроизводимостью в природе, биodeградируемостью, биосовместимостью и рядом других преимуществ по сравнению с синтетическими полимерами. Получают композиционные материалы на основе синтетических полимеров с добавками природных волокон, микро- и наночастиц растительного и животного происхождения, а также производных полисахаридов [1–4].

Ранее были получены эластомеры, содержащие полисахариды (крахмал, целлюлоза, сахароза, циклодекстрин, хитин, альгинаты) [5], описаны их свойства и возможные области применения. В процессе синтеза полиуретанов в матрицу вводили наполнители – волокна растительного происхождения, а также нанокристаллы целлюлозы. Показано, что введение волокон и нанокристаллов приводит к изменению температуры стеклования и физико-механических

свойств полиуретанов (ПУ). Морфология и размеры вводимых волокон полиуретанов также оказывают влияние на свойства конечных изделий из ПУ. При этом нанокристаллы целлюлозы вводили только в небольших количествах (до 1.5 мас. %) [6, 7].

Представляет научный и практический интерес синтез ПУ, в которых в качестве гидроксилсодержащего полимера (компонента) будет использован органорастворимый эфир целлюлозы с достаточным количеством незамещенных ОН-групп. Материалы на основе диацетата целлюлозы (ДАЦ) и модифицированного эфира целлюлозы находят применение в медицине (перевязочные материалы, тканевые каркасы) [8, 9], технике (сепараторы для литий-ионных аккумуляторов) [10], а также в качестве мембран (мембраны с антибактериальными свойствами, разделение белков, опреснение воды) [11–13].

В отличие от работ, указанных выше, матрицей является эфир целлюлозы (ДАЦ), в раствор которого (в ДМАА) вводили раствор полипропиленгликоля с концевыми группами, замещенными

2,4-толуилендиизоцианатом (ППГ*) в том же растворителе. В ходе реакции протекает сшивка макромолекул эфира целлюлозы сшивающим реагентом с образованием уретановых связей.

Цель настоящей работы — смешение в гомогенных условиях макромолекул ДАЦ с ППГ*, получение пленок с полиуретановыми фрагментами, исследование их механических характеристик и структурной организации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов в настоящей работе использовали промышленный образец ДАЦ со степенью замещения 2.37 и степенью полимеризации 570 (Закрытое акционерное общество “Полицелл”, г. Владимир, Россия). При синтезе ПУ использовали безводный ДМАА (Акционерное общество “Вектон”, Россия), а также ППГ* с молекулярной массой ≈ 2300 (“Aldrich”, США).

Растворы смесей при разном соотношении компонентов готовили в одинаковых условиях. Предварительно приготавливали 6%-ный (мас.) ДАЦ в ДМАА. Растворение ДАЦ проводили при 80 °С при механическом перемешивании. Раствор фильтровали под давлением, а затем подвергали деаэрации в течение 1 ч.

На аналитических весах взвешивали необходимое количество 6%-ного раствора ДАЦ. Далее к раствору ДАЦ добавляли 10%-ный раствор ППГ* в ДМАА, после чего полученную смесь перемешивали при температуре 80 °С до гомогенизации раствора смеси в течение 30 мин. Приготовленные растворы смесей отливали на гидрофобизированные стеклянные подложки. Дополнительно отливали пленку из раствора ДАЦ. Все пленки получали методом сухого формования: на сушильном столе при температуре 90 °С до их полного высыхания. После высушивания пленки снимали с подложек. Получены пленки, содержащие 13, 28 и 43% ППГ* от массы эфира целлюлозы.

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

Температуру стеклования в пленках ДАЦ и смесей ДАЦ–ППГ* измеряли термомеханическим методом на анализаторе ТМА 402 F1 фирмы “NETZSCH” (Германия) в режиме растяжения

образца под действием малой стабилизированной нагрузки при нагревании с постоянной скоростью. Резкое изменение (рост) податливости материала в области расстекловывания, выражающееся в росте величины деформации ϵ , использовали для определения температуры стеклования.

Структурную организацию пленок исследовали рентгеноструктурным методом и методом Фурье-ИК-спектроскопии. Фурье-ИК-спектры пленок снимали на спектрометре “Vertex-70” фирмы “Bruker”. Полученные образцы исследовали рентгеновским методом на установке “Дрон-2.0” Использовали излучение CuK_α , монохроматизация осуществлялась Ni-фильтром. Образцы готовили в виде пакета пленок толщиной 1–2 мм. Съемку проводили в режиме “на просвет”.

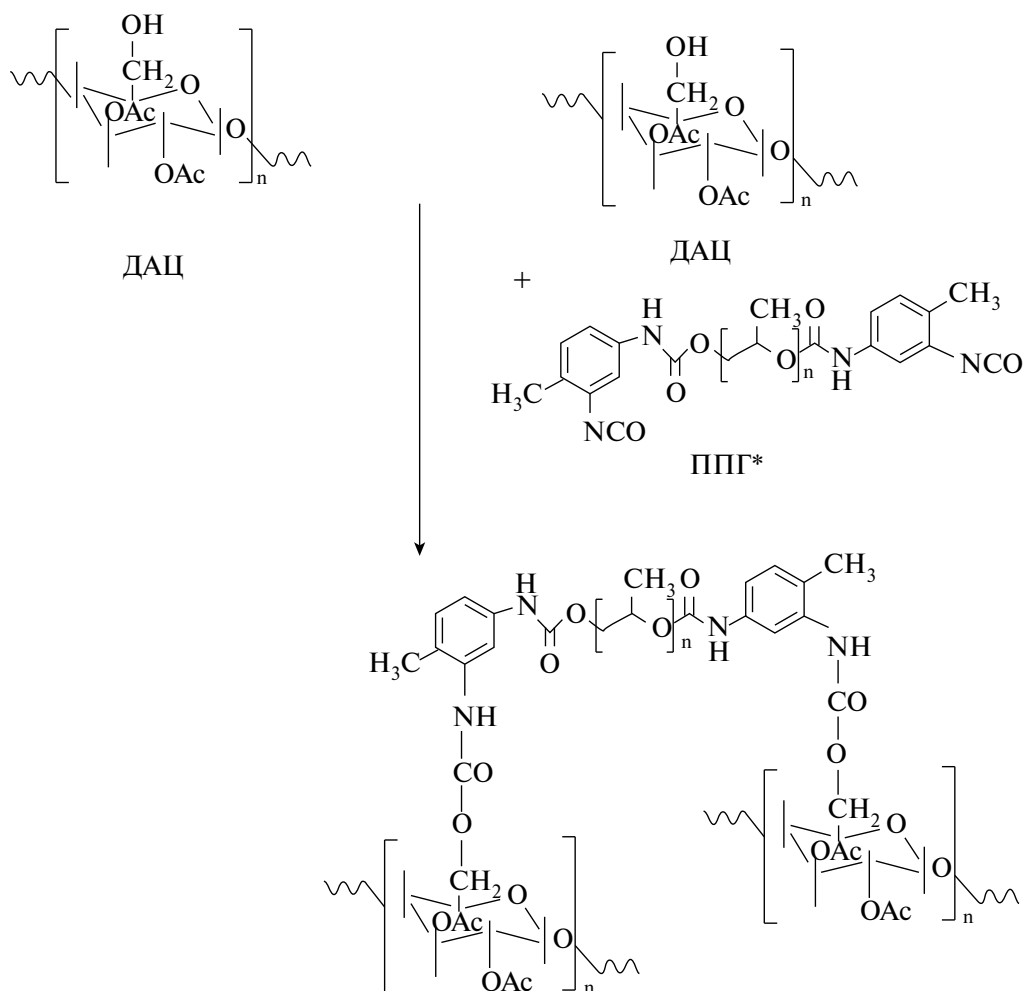
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получены пленки ДАЦ с различным содержанием сшивающего агента ППГ*. По мере увеличения содержания ППГ* в составе пленок происходит их постепенное помутнение. При содержании ППГ* больше 45 мас. % наблюдается фазовое разделение. В связи с этим пленки с большим содержанием ППГ* не получали и не изучали.

Химическая формула ППГ* и схема протекания предполагаемой реакции между макромолекулами ДАЦ и ППГ* представлена ниже.

С целью подтверждения образования ПУ были сняты ИК-спектры пленок ДАЦ, ППГ* и ДАЦ–ППГ* (рис. 1). В ИК-спектре ДАЦ (рис. 1, кривая 1) наблюдаются следующие характерные полосы поглощения: 3450 см^{-1} (ОН-группы), 1750 см^{-1} (группы $\text{C}=\text{O}$ в ацетатных заместителях), 1370 см^{-1} ($\text{C}-\text{CH}_3$) и 1220 см^{-1} (группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$) [14–18]. В ИК-спектре ППГ* (кривая 2) присутствуют полосы поглощения при 2270 см^{-1} (группы $\text{N}=\text{C}=\text{O}$), 1730 см^{-1} (группы $\text{C}=\text{O}$), 1602 см^{-1} (группы $\text{C}-\text{N}$) и 1538 см^{-1} ($\text{N}-\text{H}$) [19, 20].

В ИК-спектре ПУ + 43% ППГ* (кривая 3) наблюдаются полосы поглощения, которые присутствуют в спектрах ДАЦ и ППГ*: 3450 см^{-1} (ОН-группы), 1730 см^{-1} (группы $\text{C}=\text{O}$), 1538 см^{-1} ($\text{N}-\text{H}$). Отметим, что отсутствует полоса поглощения при 2270 см^{-1} (группы $\text{N}=\text{C}=\text{O}$), что подтверждает протекание реакции взаимодействия ОН-групп эфира целлюлозы с изоцианатными группами. В связи с тем, что полосы поглощения групп $\text{C}=\text{O}$ в ДАЦ и ППГ* в области 1600–1700 см^{-1} налагаются друг на друга, были получены разностные спектры путем вычитания из ИК-спектра пленки ПУ + 43% ППГ* спектра чистого ДАЦ и ППГ* (кривая 4). Методика получения спектров вычитания описана в работах [21,



22]. Сшивка макромолекул ДАЦ по гидроксильным группам молекулами ППГ* должна привести к увеличению количества групп $\text{C}=\text{O}$ и NH и изменению интенсивности и положения указанных полос. В спектре вычитания наблюдается заметное смещение полосы поглощения групп $\text{C}=\text{O}$ от 1730 до 1715 см^{-1} , которое можно отнести к образованию новой связи, а также присутствует полоса поглощения групп NH при 1538 см^{-1} . Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии подтверждено взаимодействие макромолекул ДАЦ с молекулами ППГ*.

Структурная организация пленок изучена методом РСА (рис. 2). Рефлексы на рентгенодифрактограмме ДАЦ при угле 2θ в области 9.5° и 19° относятся к плоскостям $[110]$ и $[020]$ (рис. 2, кривая 1) [18, 24, 25]. По мере увеличения введенного в матрицу эфира целлюлозы сшивающего агента ППГ* интенсивность рефлекса при угле 2θ в области 9.5° снижается, что свидетельствует об уменьшении упорядоченности макромолекул ДАЦ. Можно полагать, что проходящая химическая сшивка макромолекул ДАЦ в растворе

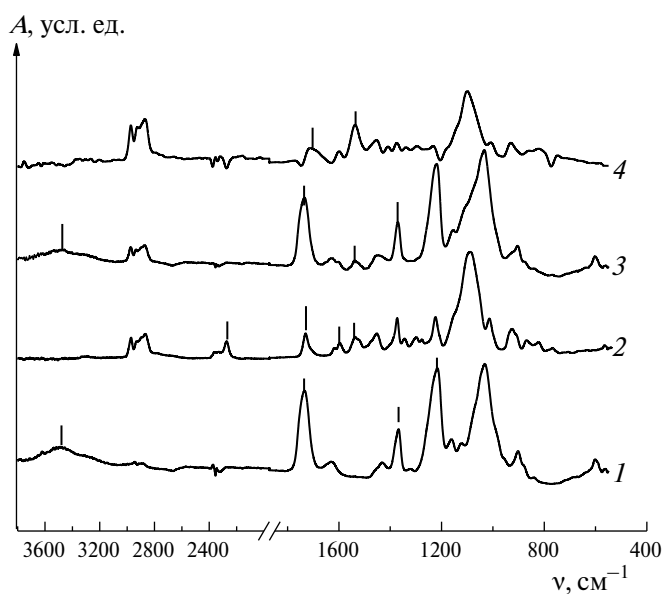


Рис. 1. ИК-спектры ДАЦ (1), ППГ* (2), ДАЦ с 43% ППГ* (3) и спектр вычитания ДАЦ и ППГ* из пленки ДАЦ + 43% ППГ* (4).

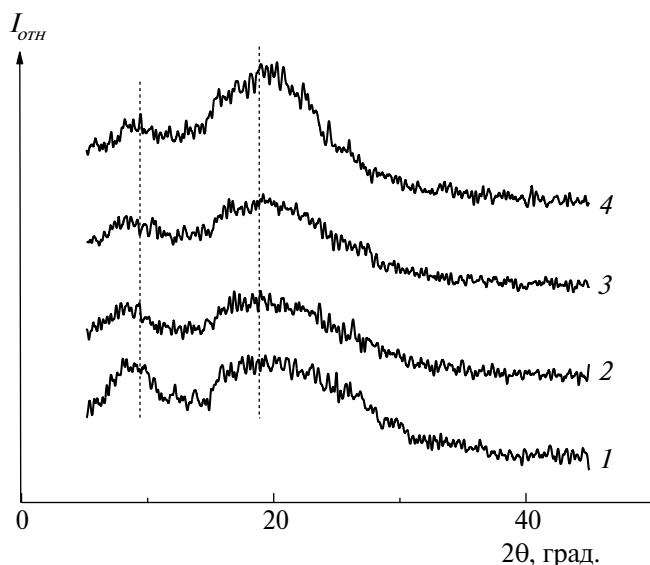


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы пленок ДАЦ (1) и ДАЦ с ППГ* (2–4). Содержание ППГ* 13 (2), 28 (3) и 43 мас. % (4).

приводит к замедлению процесса кристаллизации эфира целлюлозы в процессе формования пленок сухим способом.

На рис. 3 представлены термомеханические кривые (ТМА) и деформационные кривые полученных пленочных материалов, а в табл. 1 — результаты механических испытаний и величины температуры стеклования T_g .

Величина T_g для пленки ДАЦ составила 221°C (рис. 3а; табл. 1) и согласуется с литературными данными. В зависимости от метода определения величина T_g для ДАЦ может находиться в интервале температур от 200 до 220°C [26, 27].

С увеличением количества ППГ* в пленках значения T_g уменьшаются до 205°C . Снижение величины T_g может быть вызвано рядом причин. Прежде всего следует иметь в виду процесс фазового разделения компонентов композиции, все более интенсивно протекающий по мере повышения содержания ППГ* в материале, на что указывают постепенное помутнение пленок и снижение механической жесткости (табл. 1). Также нельзя исключать присоединение молекул ППГ* только одним концом к ОН-группам ДАЦ (ведь реакция протекает в растворе в ДМАА), что будет нарушать структуру макроцепей. И наконец, в процессе реакции образования полиуретана в реакционной смеси могут появиться пары воды, которые взаимодействуют с молекулами ППГ*. Образовавшийся продукт остается в матрице и может играть роль межструктурного пластификатора (это предположение хорошо согласуется с понижением механической жесткости пленок по мере роста концентрации ППГ*). Все перечисленные процессы могут приводить к снижению T_g .

По мере повышения концентрации ППГ* в смеси последовательно падают модуль упругости E и предел пластичности пленки σ_n (рис. 3б и табл. 1). При этом, как хорошо видно на деформационных кривых, наблюдается последовательное изменение качественного характера процесса деформирования материала. Для пленки исходного ДАЦ, как и для других эфиров целлюлозы, характерен пластический характер деформирования: на кривой присутствует выраженный предел пластичности в виде максимума напряжения, а при дальнейшем растяжении образуется шейка (горизонтальный участок кривой). При дальнейшем растяжении наблюдается медленный, растянутый переход к участку деформационного

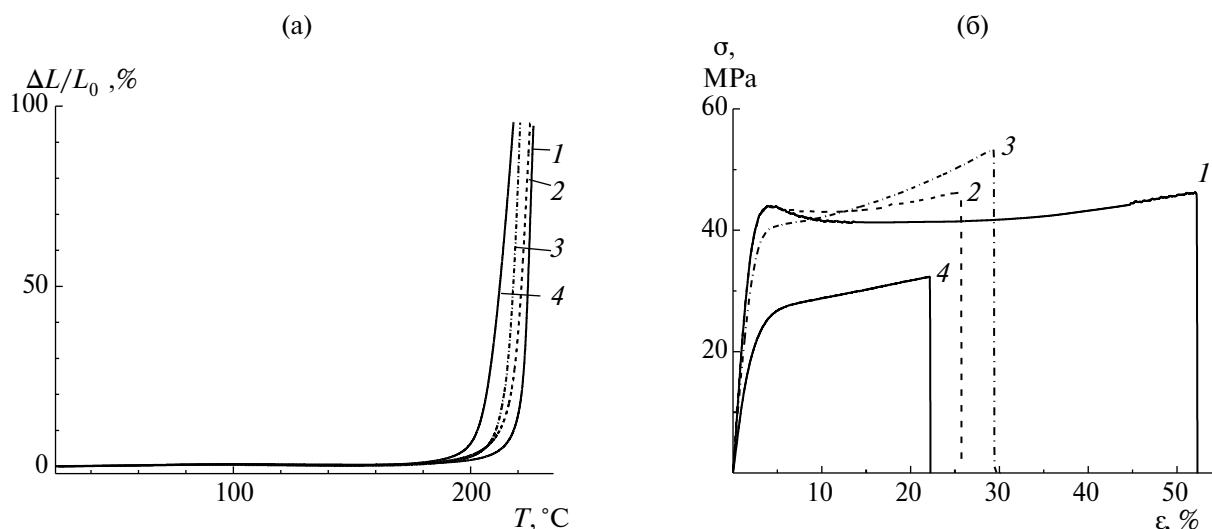


Рис. 3. Термомеханические (а) и деформационные (б) кривые пленок ДАЦ (1) и ДАЦ с ППГ* (2–4). Содержание ППГ* 13 (2), 28 (3) и 43 мас. % (4).

Таблица 1. Механические характеристики пленочных материалов и температуры стеклования T_g

Содержание ППГ*, мас. %	d , мкм	E , ГПа	σ_n , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	T_g , °C
0 (ДАЦ)	32–37	2.43 ± 0.09	45 ± 2	47 ± 1	52 ± 2	221
13	46–52	2.27 ± 0.11	43 ± 2	48 ± 1	26 ± 2	217
28	39–42	1.97 ± 0.03	41 ± 2	53 ± 1	29 ± 2	214
43	45–49	1.18 ± 0.05	26 ± 1	32 ± 2	22 ± 2	205

упрочнения материала (ϵ выше ~ 30 – 35%). По мере роста концентрации ППГ* предел пластичности σ_n выражен на кривых все слабее и для смеси ДАЦ + 43% ППГ* полностью исчезает, как и участок шейки. Процесс деформирования становится все более однородным, без каких-либо признаков и проявлений процессов локализации деформации. Предельная деформация материала ϵ_p , проявляет тенденцию к снижению по мере роста концентрации ППГ* в смеси, возможно, из-за проблем с совместимостью компонентов, микрофазового разделения и накопления локальных механических напряжений на фазовых границах. Однако даже пленки, содержащие максимальную концентрацию ППГ*, разрушаются при деформации, существенно превышающей величину, соответствующую переходу через предел пластичности в область необратимых деформаций (4–5%, рис. 3б), т.е. материал полностью пригоден для практического использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены полиуретаны на основе ДАЦ с ППГ*. Методами Фурье-ИК-спектроскопии и РСА подтверждено взаимодействие ОН-групп макромолекул эфира целлюлозы с молекулами ППГ* и показано замедление процесса упорядоченности макроцепей ДАЦ вследствие их сшивки.

Введение молекул ППГ* в матрицу ДАЦ приводит к снижению температуры стеклования T_g . С увеличением количества введенного ППГ* (до 43 мас. %) происходит последовательное снижение модуля упругости E , предела пластичности σ_n , прочности σ_p и предельной деформации до разрушения ϵ_p пленок. Но хрупкости пленок не наблюдается. Снижение всех механических характеристик с ростом концентрации введенного ППГ* вызвано, по-видимому, последовательной гетерогенизацией материала и накоплением в нем внутренних напряжений.

Работа выполнена в рамках Госзадания по теме № 124013000726-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogovina S.Z., Prut E.V., Berlin A.A. // Polymer Sciences A. 219. V. 61. № 4. P. 417.
2. Топтунов Е.А., Севастьянова Ю.В. // Химия растительного сырья. 2021. № 4. С. 31.
3. Wang M.Z., Cha R.T. // PBM Nanocellulose Industrialization. 2019. V. 4. № 2. P. 63.
4. Baharlouei P., Rahman A. // Mar. Drugs. 2022. V. 20. 460. <https://doi.org/10.3390/md20070460>
5. Solanki A., Das M., Thakore S. // Carbohydr. Polymers. 2018. V. 181. P. 1003.
6. Rueda L., Fernandez d'Arlas B., Zhou Q., Berglund L.A., Corcuera M.A., Mondragon I., Eceiza A. // Compos. Sci. Technol. 2011. V. 71. P. 1953.
7. Kong X., Wolodko J., Zhao L., Curtis J.M. // Progr. Org. Coat. 2018. V. 125. P. 207.
8. Liang W., Jiang M., Zhang J., Dou X., Zhou Y., Jiang Y., Zhao L., Lang M. // J. Mater. Sci. Technol. 2021. V. 89. P. 225.
9. Liang W., Hou J., Fang X., Bai F., Zhu T., Gao F., Wei C., Mo X., Lang M. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 443. P. 374.
10. Chen W., Shi L., Wang Z., Zhu J., Yang H., Mao X., Chi M., Sun L., Yuan S. // Carbohydr. Polymers. 2016. V. 147. P. 517.
11. Li F., Fei P., Cheng P., Meng J., Liao L. // Carbohydr. Polymers. 2019. V. 216. P. 312.
12. Lan T., Shao Z., Gu M., Zhou Z., Wang Y., Wang W., Wang F., Wang J. // J. Membr. Sci. 2015. V. 489. P. 204.
13. Haddada R., Ferjani E., Roudesli M.S., Deratani A. // Desalination. 2004. V. 167. P. 403.
14. Son W.K., Youk J.H., Lee T.S., Park W.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2004. V. 42. P. 5.
15. Tian Y., Wu M., Liu R., Li Y., Wang D., Tan J., Wu R., Huang Y. // Carbohydr. Polymers. 2011. V. 83. P. 743.
16. Huang W., Wang Y., Chen C., Law J.L.M., Houghton M., Chen L. // Carbohydr. Polymers. 2016. V. 143. P. 9.

17. *Anitha S., Brabu B., Thiruvadigal D.J., Gopalakrishnan C., Natarajan T.S.* // Carbohydr. Polymers. 2012. V. 87. P. 1065.
18. *Wang W., Liang T., Bai H., Dong W., Liu X.* // Carbohydr. Polymers. 2018. V. 179. P. 297.
19. *Anthuvan J.T.* // Int. J. Sci. Res. 2013. V. 2. № 9. P. 405.
20. *Badri K.B.H., Sien W.C., Shahrom M.S.B.R., Hao L.C., Baderuliksani N.Y., Norzali N.R.A.* // Solid State Sci. Technol. 2010. V. 18. № 2. P. 1.
21. *Afanas'eva N.V., Petrova V.A., Vlasova E.N., Gladchenko S.V., Khayrullin A.R., Volchek B.Z., Bochek A.M.* // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 12. P. 738.
22. *Bochek A.M., Popova E.N., Lavrent'ev V.K., Volchek B.Z., Vlasova E.N., Zubrov I.V.* // Polymer Science B. 2021. V. 63. № 6. P. 915.
23. *Hindeleh A.M., Johnson D.J.* // Polymer. 1972. V. 13. P. 27.
24. *Watanabe S., Takai M., Hayashi J.* // J. Polym. Sci. C. 1968. № 23. P. 825.
25. *Liao C., Fang T., Luo S., Fan G.-Z., Song G.* // J. Appl. Polym. Sci. 2015. P. 1.
26. *Kamide K., Saito M.* // Polym. J. 1985. V. 17. № 8. P. 919.
27. *Bao C.Y., Long D.R., Vergelati C.* // Carbohydr. Polymers. 2015. V. 116. P. 95.