

ISSN 2308-1139

Том 66, Номер 2

Март-Апрель 2024



Высокомолекулярные СОЕДИНЕНИЯ

Серия А

Физика полимеров

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



НАУКА

— 1727 —



СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 2, серия А, 2024

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Люминесцентные свойства фотоотвержденных акриловых полимерных матриц, содержащих органическую флуоресцентную диаду

И. А. Матвеева, В. Т. Шашкова, А. В. Любимов, Г. В. Любимова, Л. С. Кольцова, А. И. Шиёнок, Н. Л. Зайченко

87

ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Современные технологии создания композитов порошковой и наноцеллюлозы

В. В. Мясоедова, Д. А. Голобоков, Е. А. Чуев

99

МЕДИЦИНСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Получение и исследование твердых дисперсий ацикловира с крахмалом и карбоксиметилцеллюлозой

Т. В. Крюк, Т. Н. Попырина, Н. А. Романенко, П. Л. Иванов, Н. Б. Свищева, Т. А. Аكوпова, М. А. Хавпачев

114

ПОЛИМЕРНЫЕ ВОЛОКНА

Механохимическое твердофазное растворение целлюлозы и синтетических полимеров в N-метилморфолин-N-оксиде и его использование в ходе формования волокон

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

122

Формирование нановолокон на основе полиакрилонитрила с графитом и их структурные характеристики

А. А. Атаханов, Н. Ш. Ашууров, Ж. Тураев, М. Абдуразаков, Н. Р. Ашууров, С. Ш. Рашидова, А. А. Берлин

146

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Морфология реакторных композиций сверхвысокомолекулярного полиэтилена с полиэтиленом высокой плотности

Е. Е. Старчак, Т. М. Ушакова, С. С. Гостев, И. А. Маклакова, Д. Н. Втюрина, Ю. А. Гордиенко, И. И. Арутюнов, Л. А. Новокшинова

153

ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ

Полимерные отходы — новые ресурсы в производстве строительных материалов

В. А. Шишкинская, О. А. Серенко

162

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФОТООТВЕРЖДЕННЫХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКУЮ ФЛУОРЕСЦЕНТНУЮ ДИАДУ

© 2024 г. И. А. Матвеева^а, В. Т. Шашкова^а, А. В. Любимов^а, Г. В. Любимова^а, Л. С. Кольцова^а, А. И. Шиёнок^а, Н. Л. Зайченко^{а, *}

^аФедеральный исследовательский центр химической физики

им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

*e-mail: zaina@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 04.03.2024 г.

После доработки 21.03.2024 г.

Принята в печать 02.04.2024 г.

Изучены люминесцентные свойства органической диады, молекула которой объединяет два разных люминофора — гидроксизамещенный 2,4,5-триарилимидазольный и 8-азометин-7-гидроксикумариновый, в полученных методом фотоотверждения семнадцати полимерных матрицах — линейных поли(мет)акрилатах, отличающихся содержанием гидроксильных групп, и в акриловых сетчатых полимерах, различающихся природой поперечных олигомерных блоков. Установлена зависимость люминесцентных свойств материалов от длины волны возбуждающего света, а также от наличия и количества гидроксильных групп в полимерах, наличия уретановых групп, простых эфирных связей, ароматических фрагментов (по отдельности или в их комбинации), гибкости и условной полярности матрицы.

DOI: 10.31857/S2308112024020013, EDN: MZSQAC

ВВЕДЕНИЕ

К числу наиболее важных материалов для новых технологий безусловно относятся органические люминесцентные, которые широко применяют в связи с прогрессом в области искусственного освещения, разработки дисплеев, флуоресцентных биомедицинских инструментов, люминесцентной дефектоскопии и для многих других специальных целей [1–6]. Соединения, характеризующиеся зависящей от длины волны возбуждения множественной люминесценцией, могут быть использованы для создания нового поколения так называемых “умных” материалов для молекулярной электроники — молекулярных переключателей, логических устройств и т.д. [2–5]. Среди этих соединений предпочтение отдается органическим материалам по сравнению с их неорганическими аналогами из-за их низкой стоимости, легкости настройки, получения в растворах, низкой токсичности и значительной гибкости [7].

Ранее [8] была синтезирована органическая диада I, молекула которой вмещает два различных по природе люминофора — тетраарилимидазольный и азометинокумариновый, соединенных дифенилоксидным мостиком, чтобы препятствовать передаче энергии между ними (см. схему 1).

В каждом из представленных люминесцирующих фрагментов диады I может протекать внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии (ВППВС), приводя к появлению двух эмиссий — синей с максимумом при 430–450 нм и зеленой с максимумом при 530 нм, соотношение между которыми зависит от природы растворителя и длины волны возбуждающего света [8] (см. схему 2).

Поведение диады особенно отличается в растворе этанола: при возбуждении светом 330 нм прослеживаются уже три пика люминесценции с максимумами при 390, 445 и 530 нм. При возбуждении светом длиной волны 375 нм

наблюдаются две эмиссии (445 и 530 нм), а при возбуждении светом длиной волны 460 нм — одна с максимумом при 530 нм. Для установления природы этих эмиссий были исследованы спектрально-люминесцентные свойства модели

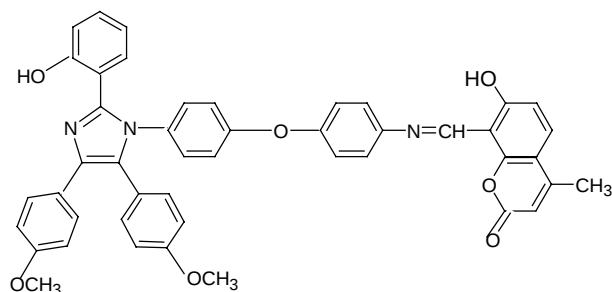


Схема 1.

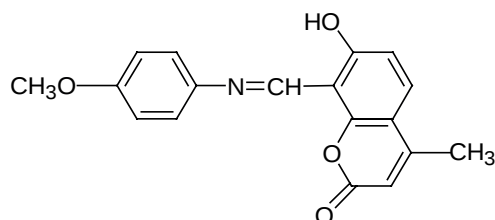


Схема 3.

II, соответствующей азометинокумариновому фрагменту диады [8] (см. схему 3).

Соединение II в растворах существует в равновесии енол–кетон. Следует отметить, что в апротонных средах преобладает енольная форма,

В CH_2Cl_2 наблюдается одна полоса люминесценции соединения II с максимумом 535 нм, обусловленная ВППВС протона гидроксильной группы на атом N связи $\text{C}=\text{N}$. В этаноле присутствуют несколько полос

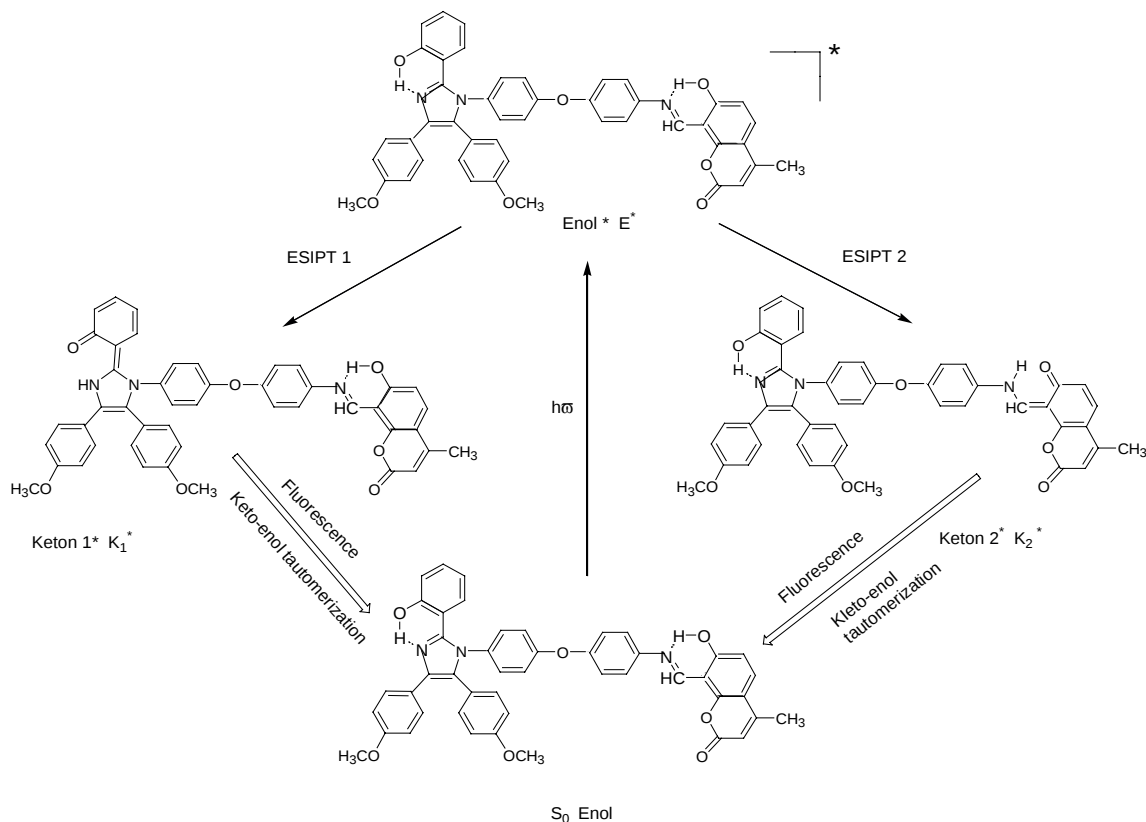


Схема 2.

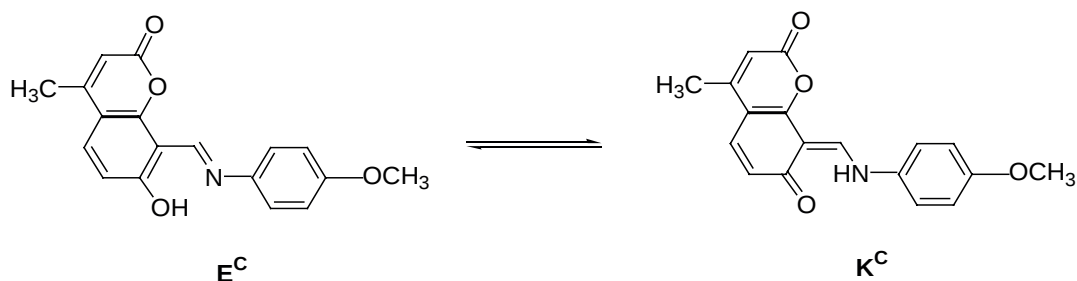


Схема 4.

эмиссии, их соотношение зависит от длины волны возбуждения: при возбуждении 330 нм — три полосы (390, 440 и 530 нм), при возбуждении 375 нм — две (440 и 530 нм) и при возбуждении 460 нм — одна с максимумом 530 нм. Полоса люминесценции с максимумом при 390 нм — это люминесценция енольной формы кумаринового фрагмента с максимумом при 440 нм — люминесценция ассоциата кумарина со спиртом или аниона, с максимумом при

В настоящей работе представлен обзор результатов изучения особенностей проявления люминесцентных свойств органической диады, характеризующейся множественной люминесценцией, в матрицах полимеров, полученных методом фотоотверждения акриловых композиций, широко используемых при производстве изделий различного назначения [10–12]. Известно, что изменение природы и строения олигомерных блоков, их длины, количества и природы реакционных

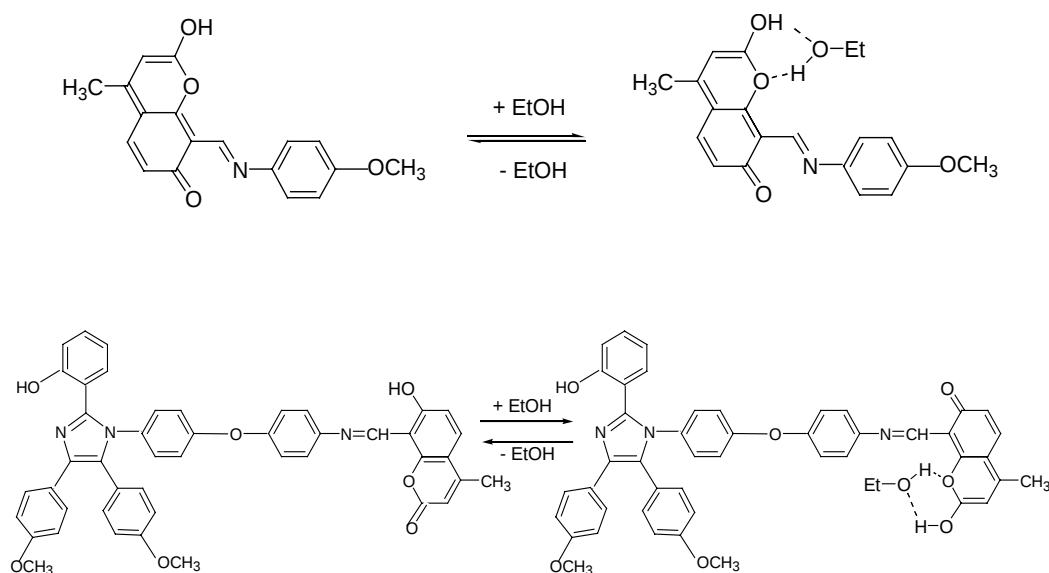


Схема 5.

530 нм — люминесценция, возникшая в результате ВППВС [9]. Предполагаемые структуры ассоциатов азометинокумарина и диады с этанолом (см. схему 5).

Очевидно, что сочетание двух люминесцирующих фрагментов в диаде I позволяет ожидать проявления различных комбинаций люминесцентных откликов гибридного соединения на световое возбуждение в зависимости от длины волны возбуждения и природы среды, в том числе и полимерных матриц.

групп в исходном олигомере не только влияет на кинетику и механизм превращения олигомеров в полимеры, но и на свойства образующихся сетчатых полимеров. Очевидно, что природа олигомерных блоков будет отражаться и на свойствах люминофоров, введенных в олигомер.

В качестве полимерных матриц были использованы линейные поли(мет)акрилаты, отличающиеся количеством гидроксильных групп, алифатические и ароматические сетчатые поли(мет)акрилаты и поликарбонатметакрилаты [13–15]

с различной природой поперечных олигомерных мостиков. Также для полноты картины приведены неопубликованные данные по люминесцентным свойствам полиуретан(мет)акрилатов, содержащих эту диаду. Такое систематическое исследование соединений с множественной люминесценцией в полимерах проводится впервые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

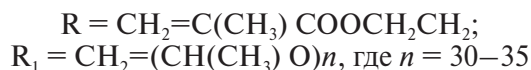
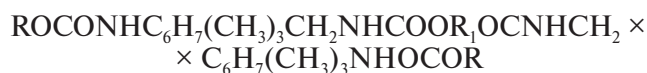
→ Синтез люминесцентной диады I и модельного соединения II был описан в работе [8].

→ Для получения полимерных пленок применяли низковязкие полимеризационноспособные акриловые мономеры, образующие линейные полимеры: монометакриловый эфир этиленгликоля (МЭГ), структурная формула $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ ([ОН] = 13%), и метакриловый эфир метоксиформиата этиленгликоля (МОК), структурная формула $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{OCOCH}_3$ ([ОН] = 0%).

Чтобы оценить влияние концентрации гидроксильных групп на люминесценцию в пленках задействовали полимерные матрицы, содержащие 4.9% [ОН] (МЭГ/МОК-4) и 7% [ОН] (МЭГ/МОК-7).

Затем исследовали полимерные пленки, полученные из уретан(мет)акрилатов, образующих сетчатые полимеры с содержащими уретановые группы поперечными мостиками:

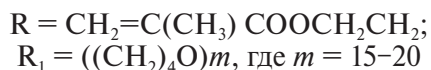
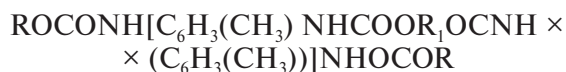
ОУМА-21



ОУА-123

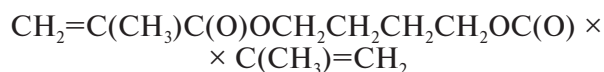


ОУМ-1

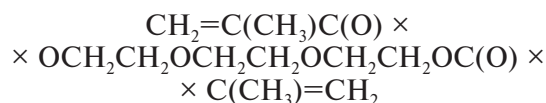


Для получения пленок также использовали бифункциональные мономеры, образующие алифатические сетчатые полимеры:

Диметакрилат 1,4-бутандиола (МБ)



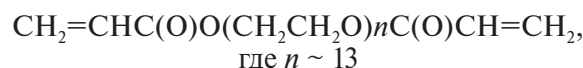
Диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3)



Диакрилат дипропиленгликоля (ДАДПГ)



Диакрилат полиэтиленгликоля (ДАПЭ 600)

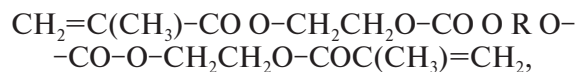


Вместе с тем применяли бифункциональные мономеры, образующие ароматические сетчатые полимеры:

Диакрилат оксипропилированного бисфенола А (ФГА) (см. схему 6).

Диакрилат оксиэтилированного бисфенола А (ФЭА) (см. схему 7).

Также исследовали полимеры олигокарбонат-метакрилатов (ОКМ) общей формулы



где ОКМ-1 - $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_4-$; ОКМ-2 - $\text{R} = -(\text{C}_2\text{H}_4) \times \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)-$; ОКМ-2/1 - $\text{R} = -(\text{C}_2\text{H}_4)\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)-\text{O}-\text{CO}-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)-\text{O}-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)-$; ОКМ-7 - $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4-$ (подсоединение в мета-положение); ОКМ-5 - $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$.

Мономеры МЭГ, ФГА и ФЭА были предоставлены фирмой "Aldrich"; ТГМ-3, ДАДПГ, ДАПЭ 600 - фирмой "Leman". ОУМА-21 УИФ - промышленный продукт Российского производства (г. Дзержинск) с $M \sim 2.5 \times 10^3$, который получали взаимодействием изофторондиизоцианата, полипропиленгликоля ($M = 2.0 \times 10^3$) и МЭГ; ОУА-123 молекулярной массы 482 - это продукт взаимодействия изофторондиизоцианата и моно-

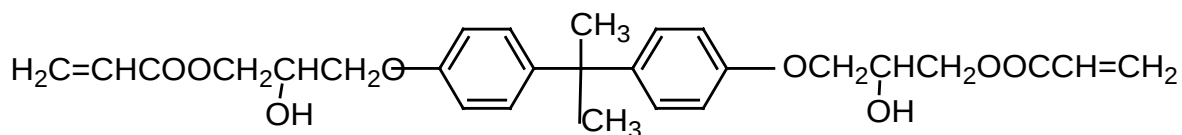


Схема 6.

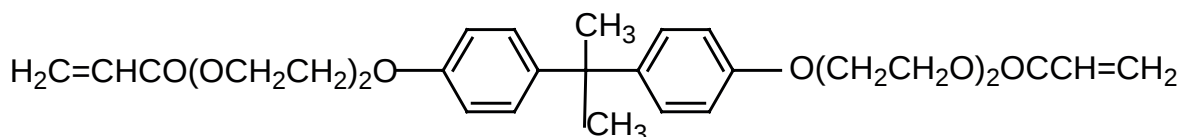


Схема 7.

акрилата 1,2-изопропанола, МОК, МБ и ОУМ-1 ($M \sim 2.5 \times 10^3$). Методики и детальное описание получения всех представленных выше олигокарбонатметакрилатов приведены в работах [16–19].

Чистота указанных олигомеров составляла ~97%, все реактивы предварительно проверяли хроматографически. Для приготовления растворов применяли органические растворители фирмы “Acros Organics” марки “для спектроскопии”.

Полимерные пленки с добавкой исследуемых соединений готовили методом фотополимеризации мономеров МЭГ и МОК, или их смесей в присутствии добавки люминофора в метилхлориде (с последующим его удалением) и фотоинициатора “Дарокур 4265” фирмы “Aldrich”. Фотоотверждение осуществляли облучением лампой “ДРТ 1000” через фильтр ПС-13 в течение 3 мин, тем самым обеспечивая глубину отверждения ~92–98% и сохранность спектров поглощения люминофоров в мономере. Концентрация люминофора во всех экспериментах составляла 10^{-4} м/л, фотоинициатора – 1 мас. %. Толщина полученной полимерной пленки ~800–900 мкм.

Спектры поглощения растворов и пленок регистрировали на спектрофотометре “Cary 50 Scan”, спектры люминесценции – на спектрофлуориметре “Cary Eclipse” фирмы “Varian”. Щели монохроматоров эмиссии и возбуждения – 5 нм.

Подбор времени фотоотверждения для МЭГ и ФГА подробно описан в работах [13, 14] соответственно.

Конверсию двойных связей при полимеризации контролировали по золь-фракции на гель-хроматографе системы “БРИЗ”. Для диады в полимерной матрице, полученной из ОКМ-2, проводили тест на фотостойкость: пленку облучали галогеновой лампой с интенсивностью 50 W/m^2 через светофильтр СС-4 (область

пропускания 340–470 нм) на расстоянии 15 см от источника в течение 5 ч. Тест показал, что за это время видимых изменений в спектре поглощения диады не произошло [13].

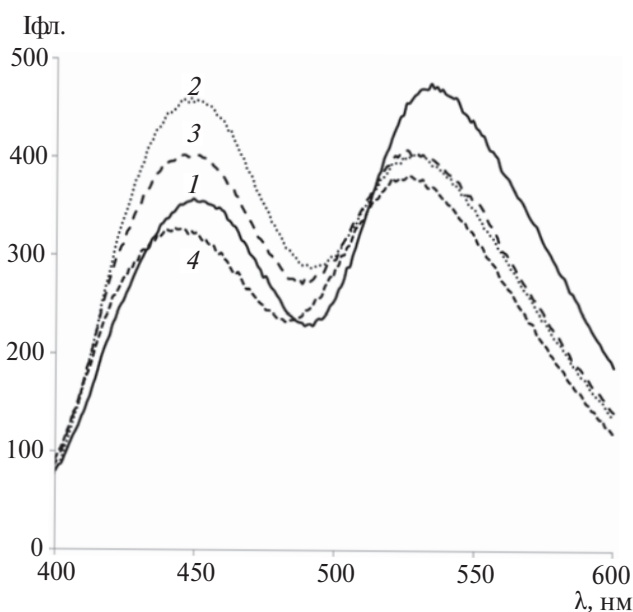


Рис. 1. Спектры люминесценции диады I в полимерных пленках МОК (1), МЭГ/МОК-4 (2), МЭГ/МОК-7 (3) и МЭГ (4) при разных значениях концентрации ОН-групп при $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ нм}$. [ОН] = 0 (1), 4.9 (2), 7.0 (3) и 13.0% (4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение люминесцентных свойств материалов было начато с линейных полимеров МЭГ, МОК, МЭГ/МОК-4 и МЭГ/МОК-7, отличающихся количеством гидроксильных групп [13].

Люминесцентная диада во всех этих полимерных матрицах демонстрирует две полосы эмиссии, которые можно отнести к структурам с переносом протона в обоих фрагментах — имидазольном и азометинокумариновом. При этом наиболее интенсивная синяя эмиссия имидазольного фрагмента с максимумом при 440–460 нм накладывается на менее интенсивную полосу люминесценции от кумаринового ассоциата или аниона с максимумом при ~420 нм. Интенсивность зеленой эмиссии азометинокумаринового фрагмента ($\lambda_{max} = 530$ нм) зависит от концентрации гидроксильных групп в полимере, т.е. чем больше [ОН] в полимере, тем меньше ее интенсивность (рис. 1).

Это можно объяснить образованием ассоциатов азометинокумаринового фрагмента с гидроксигруппами олигомера (аналогично схеме выше), которые сохранились затем и в по-

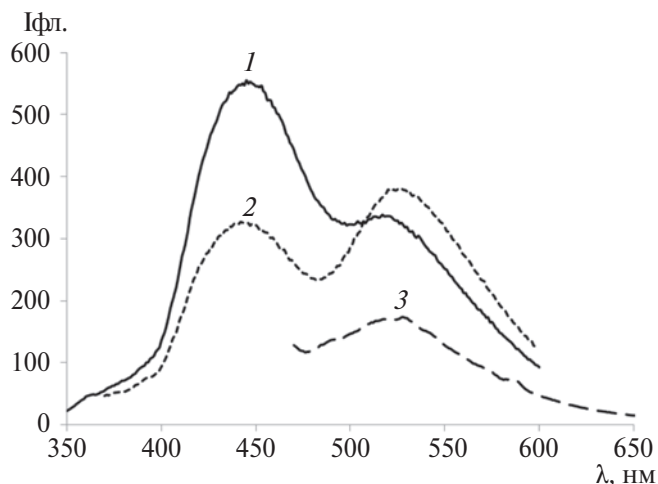


Рис. 2. Спектры люминесценции диады I в пленке МЭГ при длине волн возбуждения 330 (1), 350 (2) и 430 нм (3).

лимерных матрицах. Такие ассоциаты характеризуются эмиссией при ~420 нм, и в них невозможно протекание ВППВС. В результате образования ассоциатов коротковолновая полоса эмиссии демонстрирует более сложную зависимость от концентрации ОН в полимере.

Соотношение двух полос эмиссии зависит и от длины волны возбуждения. Особенно ярко зависимость спектра люминесценции диады от длины волны возбуждения проявляется в пленках, полученных фотоотверждением МЭГ: при возбуждении светом 330 нм преобладает полоса с максимумом при 450 нм, обусловленная ВППВС в имидазольном фрагменте, а при возбуждении

350 нм их интенсивности выравниваются (рис. 2). Это можно объяснить тем, что на длине волны 330 нм поглощение имидазольного фрагмента выше, чем азометинокумаринового [8], а на длине волны 350 нм наоборот. На рис. 2 видно, что возбуждение светом с $\lambda \geq 400$ нм приводит к проявлению в МЭГ только одной длинноволновой эмиссии.

Таким образом, в исследованных линейных полимерах обнаружено две полосы люминесценции 440–460 и 530 нм, отмечено снижение интенсивности люминесценции в среде, содержащей гидроксильные группы, и замечен сложный характер этой зависимости от содержания гидроксильных групп.

Дальнейшее изучение люминесцентных свойств синтезированной диады происходило в среде сетчатых акриловых полимеров. Так, наличие двух концевых метакриловых групп в каждой молекуле выбранных акриловых олигомеров обеспечивает образование в процессе полимеризации пространственной сетки из поли(мет)акрилатных цепей, соединенных поперечными олигомерными блоками. Следовательно, поли(мет)акрилаты различаются по природе, длине, гибкости и полярности олигомерных мостиков.

Для получения полимерных матриц были использованы бифункциональные мономеры, которые при фотоотверждении образуют полиуретаны (ОУМА, ОУА, ОУМ), алифатические сетчатые полимеры (МБ, ТГМ-3, ДАДПГ, ДАПЭ 600), ароматические сетчатые полимеры (ФГА, ФЭА), алифатические и ароматические поликарбонаты (ОКМ-1, ОКМ-2, ОКМ-2/1, ОКМ-5 и ОКМ-7). Такое разнообразие химических и структурных фрагментов молекулярных цепей отражается не только на механических и эксплуатационных свойствах полимерных материалов, но и на их люминесцентных свойствах.

В качестве объектов исследования выступали полимерные матрицы олигомеров ОУМА, ОУА и ОУМ, в цепи которых содержатся амидные и уретановые группы, способные образовывать водородные связи с молекулами диады, что может оказывать влияние на люминесцентные свойства отвержденных полимерных материалов.

Модель II в фотоотвержденной уретановой пленке ОУМА характеризуется одной полосой люминесценции с максимумом при 420 нм, которая относится к люминесценции ассоциата кумаринового ядра (например, с уретановой группой) или кумаринового аниона, и ее интенсивность практически не зависит от длины волны возбуждения. В фотоотвержденной

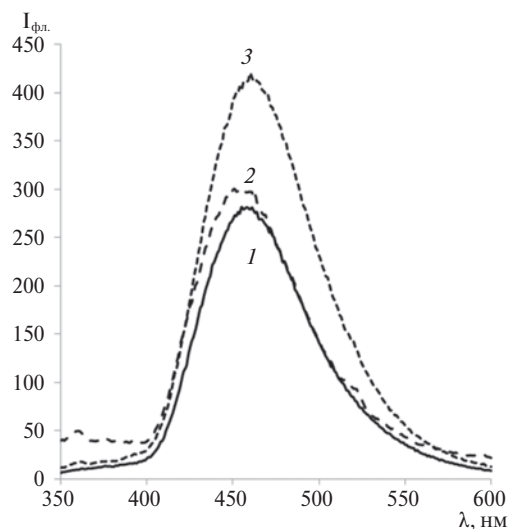


Рис. 3. Спектры люминесценции дианды I в фотоотвержденных уретановых полимерных пленках ОУМ (1), ОУА (2) и ОУМА (3) при $\lambda_{\text{ex}} = 330$ нм.

пленке короткоцепного ОУА как при $\lambda = 330$, так и 350 нм прослеживаются две очень слабые полосы люминесценции с максимумами при 420 и 515 нм, последняя является флуоресценцией возбужденной *цис*-кето-формы азометинового фрагмента, которая может образоваться в результате ВППВС из енольной формы.

Люминесцентная дианда I в фотоотвержденных пленках олигоуретан(мет)акрилатов аналогично модели II характеризуется одной широкой полосой высокоинтенсивной эмиссии в области 420–550 нм, которую можно отнести

к структуре с переносом протона в имидазольном фрагменте. При этом наиболее интенсивная эмиссия имидазольного фрагмента с максимумом при 445–460 нм накладывается на менее интенсивную полосу кумаринового ассоциата или аниона с максимумом при 420 нм, а также, возможно, перекрывает малоинтенсивную полосу люминесценции возбужденной кето-формы (520 нм) (рис. 3).

Из полученных результатов можно сделать вывод, что в олигоуретан(мет)акрилатах происходит очень сильное связывание гидроксила кумаринового фрагмента с уретановой группой, которое сохраняется в полимерной матрице и практически гасит люминесценцию азометинокумаринового фрагмента дианды. Следует отметить, что среди всех изученных полимерных сред в полиуретан(мет)акрилатах наблюдается самая высокая интенсивность синей (~460 нм) люминесценции.

В алифатических сетчатых полимерах, характеризующихся наличием в структуре простой эфирной связи, полученных из ТГМ и ДАПЭ 600, при возбуждении светом 330 нм прослеживается одна коротковолновая флуоресценция при 450 нм, а при возбуждении светом 350 нм появляется длинноволновое плечо с максимумом при 530 нм, как показано на рис. 4а для ТГМ-3. В случае же полимеров, полученных из МБ и ДАД-ПГ, уже при возбуждении светом 330 нм появляются обе флуоресценции (рис. 4б). В них также сохраняется зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждения: при возбуждении светом 330 и 350 нм

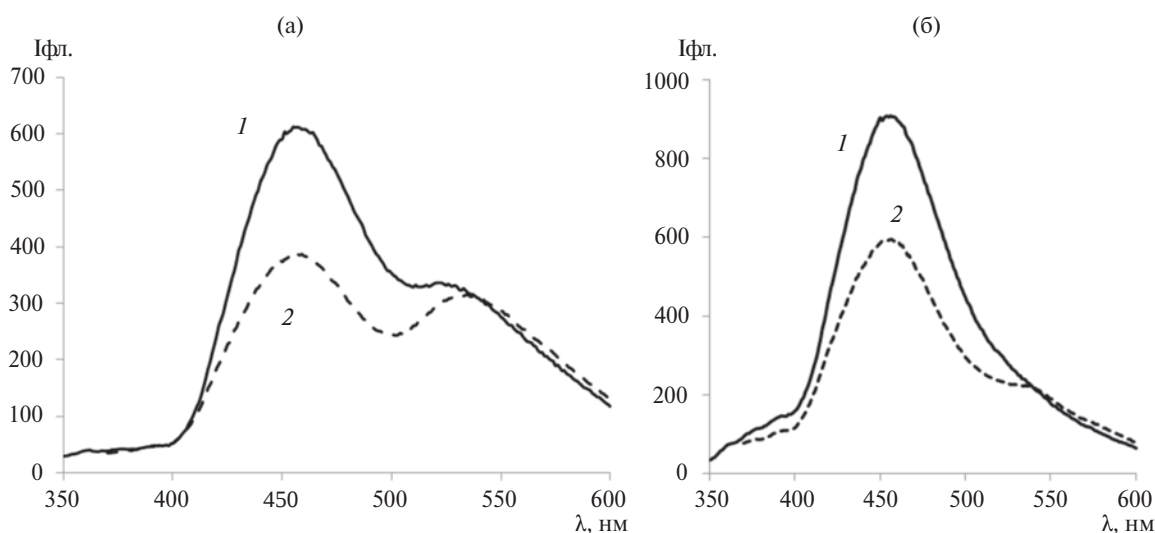


Рис. 4. Спектры флуоресценции дианды в сетчатом полимере ТГМ-3 (а) и МВ (б) при возбуждении светом 330 (1) и 350 нм (2).

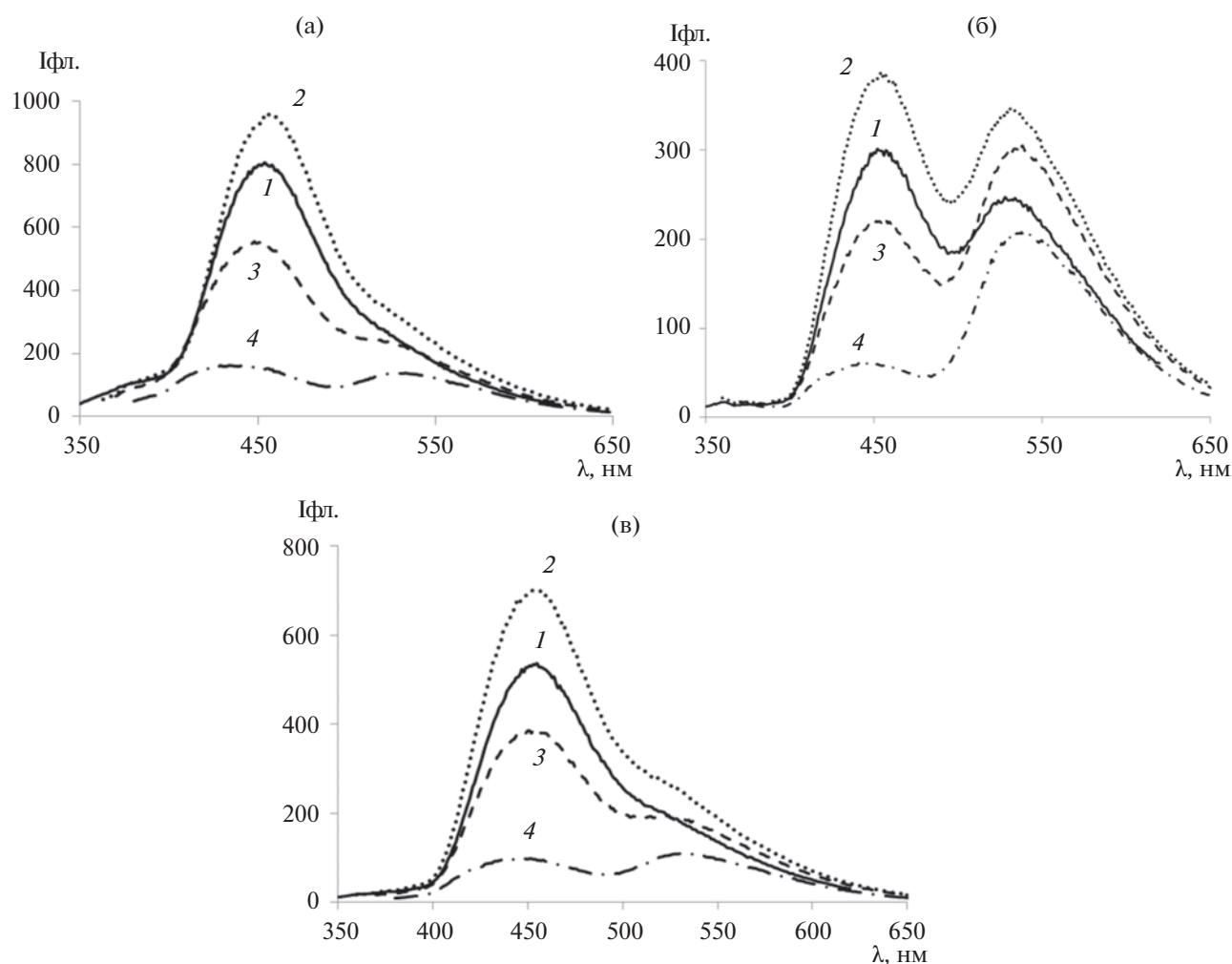


Рис. 5. Спектры люминесценции диады в полимерной пленке, полученной фотоотверждением ОКМ-1 (а), ОКМ-2 (б) и ОКМ-2/1 (в) при $\lambda_{\text{ex}} = 330$ (1), 340 (2), 350 (3) и 360 нм (4).

наиболее интенсивной является эмиссия от имидазольного фрагмента, при возбуждении 350 нм интенсивность более длинноволновой эмиссии увеличивается, и обе эмиссии почти выравниваются в случае матрицы МБ [14].

В отличие от линейных и сетчатых алифатических полимеров, в которых видны две полосы флуоресценции диады, в сетчатых полимерах, содержащих ароматический фрагмент ФГА и ФЭА, была лишь одна высокоинтенсивная эмиссия с максимумом 450 нм, обусловленная протеканием ВППВС в имидазольном фрагменте. При этом длинноволновая эмиссия с максимумом 530 нм, обусловленная протеканием ВППВС в азометинокумариновом фрагменте исчезает.

Данный факт можно объяснить тем, что в случае наличия ароматических фрагментов (ФГА, ФЭА) в результате возникших стерических

затруднений, во-первых, уменьшается вклад безызлучательной релаксации, что должно повлечь рост интенсивности обеих этих флуоресценций; во-вторых, затрудняется *цис*-, *транс*-изомеризация в азометинокумариновом фрагменте, которая включена в ВППВС, что должно приводить к уменьшению интенсивности флуоресценции азометинокумаринового фрагмента и, соответственно, увеличению интенсивности флуоресценции имидазольного фрагмента.

Сравнение результатов для полимеров, характеризующихся одинаковым равным 7% содержанием гидроксильных групп (МЭГ/МОК-7 и ФГА), показало, что в молекуле линейного полимера, полученного фотоотверждением МЭГ/МОК-7, наблюдались обе эмиссии, а в случае ФГА — только одна коротковолновая. Таким образом, характер люминесценции в большей степени определяется структурой полимерного

звена и содержанием ароматических фрагментов в полимерной матрице, чем наличием гидроксильных групп в полимере.

Также в настоящей работе изучены люминесцентные свойства диады I в олигокарбонатметакрилатах, полученных методом фотоотверждения [19].

Все эти соединения выступают сложными эфирами угольной кислоты и содержат карбонатные группы $-O-CO-O-$. Полимеры, полученные из ОКМ-1, ОКМ-2 и ОКМ-2/1, являются алифатическими полимерами, а полимеры, полученные из ОКМ-7 и ОКМ-5, содержат ароматические фрагменты. Кроме того, наличие простых эфирных групп в полимерах влияет не только на физические свойства полимеров, но и на люминесцентные свойства введенной в них диады.

Диада почти во всех изученных фотоотвержденных образцах олигокарбонатметакрилатов характеризуется двумя полосами эмиссии с максимумами при 450 и 535 нм.

Рассмотрим свойства алифатических поликарбонатметакрилатов. На рис. 5а видно, что интенсивность флуоресценции в алифатическом полимере ОКМ-1 с наименьшей длиной связи зависит от длины волны возбуждения. Наиболее интенсивная синяя полоса с максимумом при 450–460 нм при коротковолновом возбуждении имеет только асимметричное длинноволновое плечо, которое переходит в четко выраженную зеленую полосу 530–550 нм при $\lambda_{ex} = 350$ –360 нм.

Изменение олигомерного мостика с C_2H_4 в полимерной пленке, полученной из ОКМ-1, на $(C_2H_4)_2-O-(C_2H_4)_2$ в полимерной пленке, полученной из ОКМ-2, приводит к увеличению межузлового расстояния, гибкости пленки и изменению в спектре люминесценции (рис. 5б).

В этом случае во всей области возбуждения от 330 до 440 нм присутствуют две полосы эмиссии и соотношение интенсивностей полос зависит от длины волны возбуждения, причем в большинстве случаев преобладает полоса с максимумом при 550 нм (эмиссия от азометинокумаринового фрагмента).

При использовании в качестве полимерной матрицы ОКМ-2/1, отличающегося еще более длинным и гибким олигомерным мостиком благодаря наличию ряда простых эфирных и карбонатных групп, спектр люминесценции диады (рис. 5в) становится аналогичным ее спектру в ОКМ-1 (рис. 5а).

Так, флуоресценция диады в полимере, полученном из ОКМ-2/1 (рис. 5в), характеризуется

интенсивной синей полосой с максимумом при 450 нм и гораздо менее интенсивной полосой (иногда проявляющейся только как плечо) с максимумом при 530 нм. При этом соотношение интенсивности эмиссий зависит от длины волны возбуждения. Вероятно, это вызвано межмолекулярными взаимодействиями длинных олигомерных блоков в сетчатом полимере, ведущих к образованию ассоциатов, способных упрочнять полимер, как показано в работе [15].

Отсюда следует, что ОКМ-2 является наиболее подходящим из изученных алифатических поликарбонат метакрилатов для наблюдения дуальной флуоресценции диады.

Влияние природы олигомерного мостика в исследованных сетчатых поликарбонатметакрилатах на особенности проявления флуоресценции диады, введенной в полимер, продемонстрировано на рис. 6.

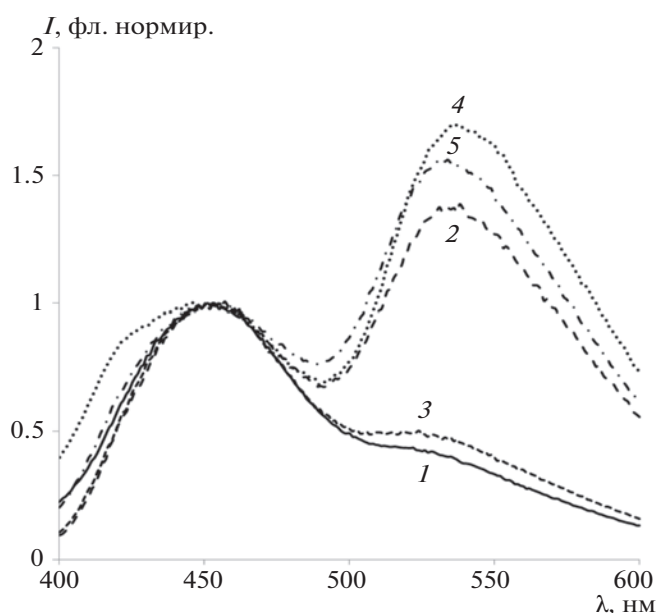


Рис. 6. Спектры люминесценции диады в полимерных пленках, полученных фотоотверждением ОКМ-1 (1), ОКМ-2 (2), ОКМ-2/1 (3), ОКМ-5 (4) и ОКМ-7 (5) при $\lambda_{ex} = 350$ нм.

В отличие от спектров люминесценции диады в алифатических поликарбонатметакрилатах, в которых преобладала эмиссия имидазольного фрагмента с максимумом при 450 нм, в случае полимерной пленки, полученной фотоотверждением ОКМ-7, характеризующимся присутствием одного ароматического фрагмента в олигомерном блоке, при $\lambda_{ex} = 330$ нм интенсивности обеих эмиссий

одинаковы, а при $\lambda_{ex} = 350$ нм преобладает длинноволновая эмиссия. То же явление прослеживается и в пленке, полученной из ОКМ-5, олигомерный блок которой имеет уже два ароматических фрагмента. Следует отметить, что в этих обоих случаях интенсивности коротковолновой эмиссии практически совпадают.

Однако, как было показано ранее, в сетчатых полимерных матрицах ФЭА и ФГА, содержащих аналогичные ароматические фрагменты, дуальная флуоресценция диады не наблюдается [14]. На рис. 7 представлены спектральные характеристики диады в ароматических поликарбонатметакрилатах в сравнении с ее спектрами люминесценции в ароматических сетчатых полимерах ФГА и ФЭА.

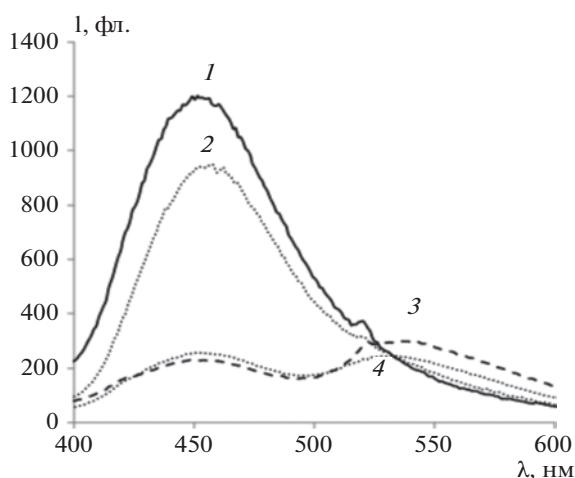


Рис. 7. Спектры флуоресценции диады в ФГА (1), ФЭА (2), ОКМ-5 (3) и ОКМ-7 (4) при $\lambda_{ex} = 330$ нм.

Видно, что дуальная люминесценция диады в пленках, полученных фотоотверждением ОКМ-5 и ОКМ-7, отличается двумя полосами эмиссии: малоинтенсивной при 450–460 нм от имидазольного фрагмента молекулы, независимой от длины волны возбуждения и содержания ароматических фрагментов в полимерной матрице, и преобладающей полосой 530 нм (кумариновый фрагмент люминофора). Интенсивность люминесценции диады I в этой полосе зависит от длины волны возбуждения и содержания ароматических фрагментов в полимере.

В то же время интенсивность люминесценции (450 нм) в 4–6 раз выше в акрилатных пленках ФГА и ФЭА, содержащих кроме ароматики гидроксильные (ФГА) и простые эфирные (ФЭА) группы.

Также в настоящей работе рассмотрено влияние полярности полимерной матрицы на проявление люминесцентных свойств диады. В данном случае полярность молекулы олигомера была представлена как векторная сумма полярностей отдельных связей. Это предполагает зависимость полярности молекулы не только от полярности отдельных связей, но и от их направления, т.е. от геометрии молекулы. Учитывая сложное строение исходных молекул олигомера и, соответственно, полимера, применение справочных значений используемых параметров носит, скорее, оценочный характер.

Такой подход к оценке полярности сложных молекул по аддитивной полярности отдельных связей подробно описан в работе [20]. И хотя геометрия самого полимера здесь не учитывается, проводимые многочисленные систематические исследования флуоресценции как для линейных, так и для сетчатых полимеров свидетельствуют о том, что эффективность процесса ВППВС в разных фрагментах введенного в олигомер люминофора по-разному зависит именно от этой условной полярности матрицы.

В табл. 1 представлены значения интенсивности флуоресценции диады при возбуждении светом 330 нм в полимерных матрицах с разными значениями диэлектрической проницаемости. Условная полярность P полимерных матриц оценивалась по формуле $P = \epsilon^{1/2} M \sigma$ использованием справочных данных диэлектрической проницаемости ϵ [20]. Зависимость интенсивности флуоресценции от полярности матрицы показана на рис. 8.

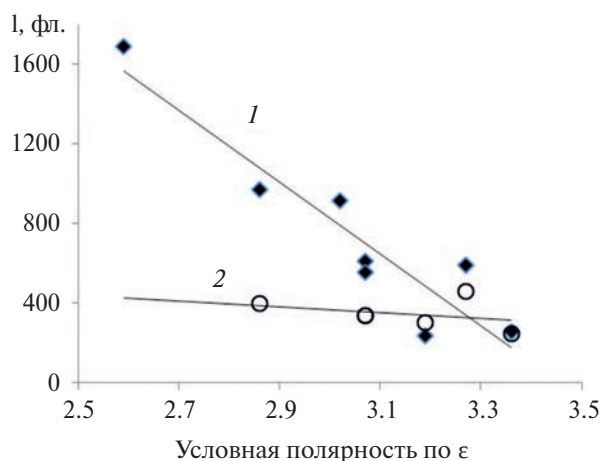


Рис. 8. Зависимость интенсивности люминесценции диады от условной полярности полимерных матриц при возбуждении светом длиной волны 330 нм; $\lambda_{фл} = 450$ (1) и 530 нм (2).

Таблица 1. Зависимость люминесценции диады для полимерных матриц от условной полярности при возбуждении светом длиной волны 330 нм

Мономер	Условная полярность	$\lambda_{\text{фл}}$	Интенсивность люминесценции, отн. ед.
МБ	3.07	450	612
		530	337
ТГМ-3	3.02	450	914
МЭГ	3.07	450	555
		530	339
МОК	3.27	450	593
		530	459
ОКМ-5	3.19	450	239
		530	303
ДАПГ	2.86	450	970
		530	398
ДАПЭ 600	2.59	450	1690
ОКМ-7	3.36	450	257
		530	246

Из приведенных данных очевидно, что эффективность процесса ВППВС в различных фрагментах молекулы по-разному зависит от полярности матрицы: в кумариновом фрагменте практически не зависит, а в имидазольном фрагменте уменьшается с увеличением полярности [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом фотоотверждения полечены люминесцирующие полимерные пленки, содержащие гибридное органическое соединение, молекула которого объединяет два разных люминофорных фрагмента. Установлено, что в целом ряде полимеров наблюдаются две эмиссии, обусловленные протеканием ВППВС в двух фрагментах молекулы — имидазольном с максимумом при 450 нм (синей) и азометинокумариновом с максимумом при 550 нм (зеленой). Соотношение их интенсивностей зависит от природы полимерной матрицы и длины волны возбуждающего света.

В линейных акриловых полимерах, содержащих гидроксильные группы, видна зависимость интенсивности люминесценции от концентрации

гидроксильных групп. Это обусловлено образованием прочных ассоциатов кумаринового фрагмента молекулы диады с гидроксильными группами олигомера, а затем и полимера, что приводит к подавлению ВППВС в этом фрагменте, появлению флуоресценции ассоциата с максимумом при 420 нм и таким образом к суммарному росту интенсивности коротковолновой эмиссии. В полиуретанакрилатах прослеживается очень сильное связывание кумаринового фрагмента с уретановыми группами, что обуславливает появление только одной коротковолновой флуоресценции от имидазольного фрагмента. В линейных сетчатых полимерах, полученных фотоотверждением МБ и ДАДПГ, наблюдаются эмиссии от обоих фрагментов молекулы, интенсивность которых зависит от длины волны возбуждения и полярности матрицы. Вместе с тем в сетчатых полимерах, содержащих ароматические фрагменты (ФГА и ФЭА), имеет место только эмиссия с максимумом при 450 нм, так как, вероятно, в результате стерических затруднений невозможен ВППВС в азометинокумариновом фрагменте, и вся энергия возбуждения скачивается на имидазольный фрагмент.

Во всех изученных сетчатых алифатических и содержащих ароматические фрагменты поликарбонатметакрилатах наблюдаются обе эмиссии и их соотношение зависит от длины волны возбуждающего света. Вероятной причиной этого является большое межузловое расстояние в этих полимерах по сравнению с ФГА и ФЭА.

Таким образом, продемонстрировано, что имидазольный и азометиновый фрагмент диады по-разному реагируют на свойства полимерной матрицы. Наилучшими матрицами для наблюдения дуальной флуоресценции от обоих фрагментов, зависящей от длины волны возбуждающего света, являются полимеры, полученные из МОК или смеси МЭГ/МОК и поликарбонатметакрилатов.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания FFZE-2022-0009 Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krasovitskii B.M., Bolotin B.M. Organic Luminescent Materials. Weinheim: Wiley-VCH, 1988.
2. Zha J., Ji S., Chen Y., Guo H., Yang P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 8803.
3. Wu J., Liu W., Ge J., Zhang H., Wang P. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3483.
4. Mukherjee S., Thilagar P. // Dyes Pigments. 2014. V. 110. P. 2.
5. Park S.Y., Won M., Kang C., Kim J.S., Lee M.H. // Dyes Pigments. 2019. V. 164. P. 341.
6. Kwon J.E., Park S., Park S.Y. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 11239.
7. Klauk H. Organic Electronics: Materials, Manufacturing, and Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
8. Levin P.P., Liubimov A.V., Shashkov A.S., Marfalrishi I.R., Venidiktova G.V., Shirnok A.I., Koltsova L.S., Astafiev A.A., Barachevsky V.A., Zaichenko N.L. // Dyes Pigments. 2020. V. 183. P. 108716.
9. Liubimov A.V., Venidiktova O.V., Valova T.M., Shienok A.I., Koltsova L.S., Liubimova G.V., Popov L.D., Zaichenko N.L. // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. P. 1365.
10. Rath S.K., Diby A., Seghier Z., Boey F.Y.C., Abadie M.J.M. // Iranian Polym. J. 2006. V. 15. P. 855.
11. Liu H., Yu L., Chen M., Huang Z. // Mater. Res. Bull. 2003. V. 38. P. 1607.
12. Bongiovanni R., Malucelli G., Messori M., Pilati F., Priola A., Tonelli C., Toselli M. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 75. P. 651.
13. Matveeva I.A., Shashkova V.T., Lyubimov A.V., Lyubimova G.V., Kol'tsova L.S., Shienok A.I., Zaichenko N.L. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. P. 803.
14. Matveeva I.A., Shashkova V.T., Lyubimov A.V., Lyubimova G.V., Kol'tsova L.S., Shienok A.I., Zaichenko N.L. // Polymer Science B. 2023. V. 65. № 2. P. 496.
15. Korolev G.V., Mogilevich M.M., Golikov I.V. Network Polyacrylates. Moscow: Khimiya, 1995.
16. Berlin A.A., Korolev G.V., Kefeli T.Ya., Sivergin Yu. M. Acrylic Oligomers and Materials Based on Them. Moscow: Nauka, 1983.
17. Шашкова В.Т., Зеленецкая Т.В., Западинский Б.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1844.
18. Радугина А.А., Шашкова В.Т., Кузаев А.И., Брикентштейн А.А., Кефели Т.Я. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 34. С. 1695.
19. Matveeva I.A., Shashkova V.T., Lyubimov A.V., Lyubimova G.V., Koltsova L.S., Zaichenko N.L., Levin P.P. // Coatings. 2023. V. 13. P. 1071.
20. Van Krevelen D.W., Hoftyzer P.J. Properties of Polymers: Correlations with Chemical Structure. London; New York: Elsevier, 1972.

ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547.458.21

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИТОВ ПОРОШКОВОЙ И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2024 г. В. В. Мясоедова^а*, Д. А. Голобоков^б, Е. А. Чуев^а

^аАкционерное общество “Группа компаний “ТИТАН”

121069 Москва, ул. Малая Никитская, 29, Россия

^бНациональный исследовательский технологический университет

“Московский институт стали и сплавов”

119049 Москва, ул. Ленинский пр., 4 стр.1, Россия

*e-mail: myasosedova.vv@titan-group.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024 г.

После доработки 15.07.2024 г.

Принята к публикации 14.08.2024 г.

В обзоре приведены сведения о первоначальном и современном этапе создания способов и стадий технологий получения порошковой целлюлозы, а также микрофибриллярной, микрокристаллической и наноцеллюлозы. Сырьем для порошковой целлюлозы являются отходы деревообрабатывающей и сельскохозяйственной промышленности, а также продукты переработки целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности. Исторически сложившиеся механические, физические, химические и биологические методы представлены в обзоре с привлечением сведений о возможностях использования дополнительных стадий, например паро-взрывного метода. Приведены сведения о сравнительных структурных исследованиях наличия функциональных групп лигноцеллюлозного сырья и полученных из него порошковых целлюлоз с учетом надмолекулярной структуры и остаточного лигнина. Показаны возможности широкого применения порошковой целлюлозы в суверенных технологиях фармацевтической и косметической промышленности в качестве связующих и эмульгаторов, переработки ее в простые и сложные эфиры, а также в волокна (через растворы). Неводные растворы целлюлозы и смесей целлюлозы с синтетическими полимерами открывают возможности создания углеродных волокнистых материалов и композитов (уникальным образом сочетающих высокую прочность, химическую и термостойкость, а также электропроводность и низкую плотность), которые являются актуальными в научно-практическом плане при расширении ассортимента продукции текстильной, медицинской отраслей, а также разнообразной техники с уникальными свойствами для автомобилестроения, ракетостроения и различной техники специального назначения. Развитие этих технологий является, безусловно, междисциплинарным.

DOI: 10.31857/S2308112024020024, EDN: MZPMGB

ВВЕДЕНИЕ

Россия, как известно, богата не только углеводородными сырьевыми ископаемыми, но и биоэнергетическими ресурсами: ее пахотные земли включают 9% от мирового запаса однолетних лигноцеллюлозных материалов, а леса хранят в себе 20% мировых запасов древесины [1]. Переработка древесины также создает возможность возобновления и “неисчерпаемую” базу для производства различных материалов на основе целлюлозы.

Целлюлоза, будучи основным и самым распространенным на Земле органическим полимером,

привлекает всевозрастающее внимание к исследованиям. Кроме того, только старой бумаги, которую человечество выбрасывает после использования, насчитывается 700 млн тонн. Также зачастую используются неэффективно и отходы хлопкопрядения.

Молекула целлюлозы состоит из β -D-глюкопиранозных циклов, причем ее элементарное звено состоит из пары таких циклов, развернутых относительно друг друга и соединенных 1–4 C–гликозидной связью [2].

Ключевым фактором возрастающего интереса к целлюлозе являются широкие возможности

получения разнообразных изделий с заранее заданными свойствами.

В связи с тем, что температура стеклования целлюлозы выше температуры ее разложения, целлюлозу можно переработать через растворы. Новые технологии получения волокон целлюлозы вытеснили ранее применявшиеся медно-аммиачный [3–8] и вискозный [9] многостадийные процессы в связи с их экологическим вредом. Найдены новые решения с использованием неводных растворителей без применения сероуглерода. Кроме того, получение неводных растворов целлюлозы обеспечило перспективы синтеза простых и сложных эфиров (в том числе нитратов целлюлозы) в гомогенных условиях. Направленный подбор растворителей позволяет реализовывать жидкокристаллическое состояние в растворах и предпосылки для переноса высокоориентированного состояния в изделия с уникальными оптическими, прочностными и другими заданными свойствами [2].

Порошковые целлюлозные материалы в зависимости от структурных особенностей можно разделить на порошковую, кристаллическую и фибриллярную, а также микро- и наноцеллюлозы [10].

Фибриллярная целлюлоза получается в процессе фибрилляции, за счет этого многократно возрастает поверхностная площадь волокон. Фибриллярная целлюлоза относится к биополимерам, вследствие чего ее используют в упаковке пищевых продуктов. Благодаря введению фибриллярной целлюлозы повышаются механические свойства и понижается проницаемость упаковочных материалов [11].

Кристаллическая целлюлоза является продуктом химической деструкции целлюлозы, имеет повышенную (по сравнению с фибриллярной и порошковой) степень кристалличности высокую упорядоченность макромолекул. Кристаллическая целлюлоза служит сырьем для получения сложных и простых эфиров. Также кристаллическая целлюлоза применяется в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности и в качестве наполнителя в производстве композитов [12].

Порошковая целлюлоза представляет собой мелкодисперсный продукт деструкции целлюлозы, наиболее полно высвобожденный из клеточной стенки растений. Порошковая целлюлоза обладает большим количеством аморфных областей и низкой степенью кристалличности, благодаря чему наиболее активно взаимодействует с окружающей средой, например, обеспечивает набухание

в полярных растворителях, сорбцию паров и красителей. Применяется в качестве наполнителя и связующего вещества в фармацевтической, строительной, полиграфической, сельскохозяйственной и других отраслях промышленности [13].

Микрокристаллическая целлюлоза, т.е. порошковая целлюлоза с предельной степенью полимеризации, продукт далеко не новый. Первые исследования порошковой целлюлозы были опубликованы [14] О. Баттистой. В 1986–1992 г.г. Н.С. Ениколопов совместно с Г.Н. Марченко создали и запатентовали способ, разработанный с целью улучшения качества продукта за счет уменьшения деструкции целлюлозы при одновременном увеличении производительности процесса получения порошковой целлюлозы с использованием экструдера [15]. Изобретение содержит подробные сведения о влиянии скорости сдвига, особенностях осуществления сдвигового деформирования многогранными симметричными элементами, расположенными на шнеках. Кроме того, Н.С. Ениколоповым показано влияние влажности сырья на плотность, степень полимеризации полученного продукта — порошковой целлюлозы, а также и на производительность экструзии. В качестве исходного материала использована древесная целлюлоза из рулонной бумаги и картона.

В последние десятилетия был проведен цикл работ, направленный, на выявление наиболее важных аспектов, определяющих сходство и различие физико-химических характеристик порошковых целлюлоз, а именно, влияние происхождения сырья, различие между микро- и наноцеллюлозой. Обнаруженные особенности структуры и свойства, а также возможности ее применения послужили основанием для организации промышленного производства порошковой целлюлозы. Таким образом, порошковая целлюлоза приобрела практическую значимость. Возможности использования ее уникальных свойств, а также способы получения продолжают исследоваться в настоящее время, рассматриваются возможности внедрения в различные новые отрасли промышленности

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Порошковые целлюлозные материалы могут быть получены из отходов сельскохозяйственной, деревообрабатывающей отраслей промышленности, целлюлозно-бумажных комбинатов, а также из вторичных ресур-

сов — макулатуры, твердых коммунальных отходов и т.п. [11, 15–18]. Основными источниками целлюлозы для этого являются растения [19, 20], водоросли [21–24], бактерии [17, 21, 25] и некоторые хордовые [26, 27]. Методы обработки сырья для получения порошковых целлюлозных материалов можно разделить на следующие виды: механический, физический, химический, биологический и комбинация нескольких методов [28]. Таким образом получают порошки с различной степенью кристалличности и полимеризации, морфологией, размерами частиц и другими физико-химическими характеристиками, которые определяют свойства порошков и композитов на их основе.

Механические методы

Механические методы можно разделить на размол волокон в вибрационной мельнице, измельчение, криодеструкцию, термодеструкцию и экструзию.

Термодеструкция заключается в предварительной термической обработке сырья перед размолом.

Измельчение — метод, при котором процесс фибриллирования волокон проходит благодаря напряжению сдвига, создаваемым при пропускании сырья между неподвижным и вращающимся жерновами. В процессе измельчения происходит разрушение клеточной стенки и высвобождение волокон [29].

Криодеструкция — метод механической фибрилляции целлюлозы в замороженном состоянии [30, 31]. В этом процессе набухшие в воде целлюлозные волокна замораживают в жидком азоте и затем измельчают [32]. Приложение высоких ударных усилий к замороженным целлюлозным волокнам приводит к разрыву клеточных стенок из-за давления, оказываемого кристаллами льда. Это высвобождает нановолокна [29].

Экструзия — метод механического воздействия на волокна при помощи сдвиговой деформации при повышенных температурах. Высокая температура, а также сдвиговое усилие, создаваемое лопастями шнека, приводят к разрушению и аморфной, и кристаллической фазы в целлюлозосодержащем материале [33].

Поскольку в механических методах деструкция происходит случайным образом, порошок после механического измельчения состоит из частиц различного размера и ориентации волокон и содержит в своем составе аморфную фазу.

Физические методы

Высокоинтенсивная ультразвуковая обработка заключается в разрушении клеточной стенки в водной среде. Ультразвук создает микроскопические пузырьки газа, которые оказывают воздействие на пульпу, что приводит к высвобождению и дефибрилляции целлюлозных волокон [34].

Электроспиннинг — это способ получения полимерных волокон или частиц под действием электростатических сил на полимерный раствор. Данный метод позволяет получать волокна диаметром несколько сотен нанометров. Электроспиннинг крайне сложно реализовать при получении порошковых целлюлозных материалов из-за трудностей растворения целлюлозы [17]. Получаемый целлюлозный материал обладает высокой степенью аморфности.

Использование микроволн позволяет получить микро- и нановолокна целлюлозы. Основным недостатком этого метода является сильный нагрев сырья и низкая прочность полученных порошковых целлюлозных материалов [35].

Облучение гамма-лучами вызывает дегидрирование, деполимеризацию и разрушение гликозидных цепей. Вследствие этих эффектов происходит выделение специфической газовой смеси [35].

Химические методы

Получение порошковых целлюлозных материалов химическим методом возможно обработкой щелочами, солями, кислотами или кислыми солями. В процессе гидролиза деструкция волокон проходит по аморфным зонам (зонам со слабыми связями). За счет распада аморфных структур образуется высококристаллический порошковый целлюлозный материал.

Щелочная обработка обычно проводится в условиях окружающей среды. Для осуществления щелочной обработки наиболее часто используются гидроокиси натрия, калия, кальция и аммония [36]. Щелочные реагенты разрушают боковые цепи сложных эфиров и гликозидов, что приводит к структурной модификации лигнина, сольватации гемицеллюлозы, а также к отделению целлюлозных волокон от клеточной стенки и последующим набуханием и декристаллизацией целлюлозы [37–44].

Растворимость целлюлозы и гемицеллюлозы в щелочах очень низкая. На улучшение растворимости можно повлиять, увеличив площадь поверхности взаимодействия с целлюлозой, снизив степень

полимеризации и кристалличности, а также при помощи разрушения структуры лигнина [45].

Главным недостатком щелочной обработки является высокая стоимость заключительных стадий: требуется большое количество воды при нейтрализации для удаления ингибиторов, солей и лигнина из биомассы [46].

Гидролиз кислотами. В данном виде гидролиза используются сильные минеральные кислоты: серная [47], соляная [48, 49], фосфорная [50, 51], малеиновая [52], бромистоводородная [50, 51], азотная [53], муравьиная [54]. Помимо индивидуальных кислот могут быть использованы различные смеси, например соляной и уксусной или соляной и масляной кислот [55].

В процессе кислотного гидролиза разрушаются аморфные участки и межфибриллярные связи, не затрагивая кристаллиты. Таким образом, кислотный гидролиз приводит к выделению микро- и нановолокон с высокой степенью кристалличности за счет удаления аморфных участков [56].

Использование большого количества реагентов увеличивает расходы на утилизацию кислоты после гидролиза, что оказывает существенное отрицательное воздействие на экологию.

Гидролиз с использованием солей. В качестве катализаторов возможно использование неорганических солей металлов, например FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, CaCl_2 , FeCl_2 , FeSO_4 , NaCl , KCl . Применение этих реагентов повышает эффективность гидролиза [57–60], способствующего получению кристаллической целлюлозы [61–63]. О механизме воздействия катализаторов существует единая точка зрения [58, 64]. Также в патенте [65] представлен способ получения целлюлозы в присутствии многокомпонентного катализатора: CuSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (или CoSO_4) в присутствии H_2SO_4 .

Обработка органическими растворителями. Основные проблемы данной технологии – низкая растворимость целлюлозы в органических растворителях. Недостатками применения подобных систем являются их дороговизна, жесткость условий применения, токсичность и экологический вред [65]. Примерами используемых растворителей могут служить трифторуксусная кислота [67, 68], *N*-метилморфолин-*N*-оксид [69], а также системы растворителей диметилсульфоксид и диметилформамид [70], *N,N*-диметилацетамид и хлорид лития [71] и другие.

Стоит отметить, что технологии с использованием органических растворителей не лишены

преимуществ. Например, для выделения микро- и наноцеллюлозы можно использовать как саму целлюлозу, так и ее смеси с лигнином и гемицеллюлозой. Также важным фактором служит простота удаления органического растворителя путем дистилляции и, как следствие, метод является более экологически чистым по сравнению с другими химическими методами выделения порошковых целлюлозных материалов.

Осаждение из раствора. В данном процессе происходят изменения положения целлюлозных цепей в элементарной ячейке и перераспределение водородных связей. Это приводит к увеличению расстояния между кристаллитами и, как следствие, к разрыхлению кристаллической структуры. Так получают хлопья целлюлозы с аморфной структурой и низкой упорядоченностью.

Биологические методы

По сравнению с химическими, физическими и механическими методами предварительной обработки, биологическая предварительная обработка рассматривается как эффективный, экологически безопасный и низкоэнергетический процесс. Сущность биологических методов заключается в использовании различных микроорганизмов, грибов [72–74] или архей. Ферменты разлагают лигнин, гемицеллюлозу и небольшое количество аморфных участков целлюлозы [75]. Полученная этими методами целлюлоза часто называется бактериальной.

Ферментативный метод заключается в разложении целлюлозного сырья под действием ферментов. Разложение целлюлозного субстрата происходит в присутствии микроорганизмов или непосредственно под действием ферментных препаратов целлюлозы. Ферментативная обработка облегчает получение нановолокон [76], увеличивает степень кристалличности, термостабильность и количество групп OH [77].

Существенный недостаток биологических методов – низкая скорость гидролиза лигноцеллюлозных фракций. Это серьезно затрудняет ее использование в качестве потенциального метода предварительной обработки в промышленных масштабах [78].

Комбинация методов

В большинстве случаев химические методы получения комбинируются с физическими или механическими для повышения характеристик получаемого продукта. Так, например, в патенте [79] описан метод, объединяющий гидролиз кислотами и ультразвуковую обработку. Такая комбинация

методов упрощает процесс и в то же время сохраняет качество получаемого материала.

Обработка паром (автогидролиз). Ранее этот метод был известен как паровой взрыв из-за убеждения, что для подготовки биомассы к гидролизу требуется взрывное воздействие [80]. Обработка паром объединяет в себе химическое (гидролиз гемицеллюлозы) и механическое (перепад давления) воздействие. Для осуществления автогидролиза сырье подвергают воздействию пара под высоким давлением (0.7–4.8 МПа), при повышенных температурах (до 260 °C) в течение короткого времени [81–85]. Использование H_2SO_4 , CO_2 или SO_2 повышает эффективность метода.

Преимуществами автогидролиза являются низкие энергозатраты, экологичность, отсутствие необходимости переработки, а также очень малое использование химикатов. В то же время при высокой температуре могут образовываться ингибиторы ферментации, из-за неполного расщепления лигнина может потребоваться дополнительная промывка гидролизатом [80, 86, 87].

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К основным свойствам порошковых целлюлозных материалов относят сверхпрочность, псевдопластичность и сверхлегкость [88]. Они способны улучшать свойства самых разных материалов, делая возможным создавать материалы с качественно и количественно новыми характеристиками. Также для композитных материалов, наполненных порошковыми целлюлозными материалами, крайне важны способность к растворению, морфология частиц и степень их полимеризации, нетоксичность и экологичность.

Порошковая целлюлоза обладает рядом уникальных свойств и характеристик, которые делают ее широко используемым продуктом в различных отраслях промышленности. Вот некоторые из основных свойств и характеристик порошковой целлюлозы.

Наиболее важные свойства целлюлозы, такие как гидрофильность, структурообразующий потенциал [89], хиральность и биосовместимость, а также молекулярная и супрамолекулярная структура, могут модифицироваться в результате процессов функционализации и регенерации [90].

Целлюлоза имеет сложную надмолекулярную структуру, для описания которой классически используются две модели: модель

аморфно-кристаллической фибриллы и модель кристаллической фибриллы с аморфным поверхностным слоем [91]. Обе модели имеют как преимущества, так и недостатки. Для решения некоторых проблем в работах [91, 92] предложена новая модель мезоморфно-кристаллической нанофибриллы с паракристаллическим мономолекулярным поверхностным слоем.

Целлюлозные нановолокна или нанофибриллы имеют форму удлинённых узких кристаллов с кристаллическими и аморфными доменами, которые проявляют гибкость.

Таким образом, природная структура этого биополимера состоит из наноразмерных фибрилл и кристаллитов, соединённых первичными и вторичными взаимодействиями. Такие целлюлозные наноструктуры могут быть изолированы вследствие химических, механических, энзиматических, либо комбинированных процессов.

Вязкость: целлюлоза способна образовывать вязкие растворы, что делает ее эффективным ингредиентом для создания текстуры и консистенции в продуктах.

Биоразлагаемость: порошковая целлюлоза является биоразлагаемым материалом, что делает ее экологически безопасным вариантом для использования в продуктах.

Устойчивость к термической обработке: целлюлоза сохраняет свои свойства при высоких температурах, что позволяет использовать ее в производстве пищевых продуктов.

Нейтральный вкус и запах: порошковая целлюлоза обладает нейтральным вкусом и запахом, что позволяет ей использоваться в различных продуктах без изменения вкусовых характеристик.

Улучшение текстуры: добавление порошковой целлюлозы в продукты может улучшить их текстуру, делая их более кремообразными или густыми.

Эти свойства делают порошковую целлюлозу важным ингредиентом в пищевой, фармацевтической, косметической и других отраслях промышленности. Она широко используется для улучшения качества и консистенции различных продуктов.

ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Основные сферы применения композитов на основе порошковых целлюлозных материалов — автомобилестроение, биомедицина, электроника,

энергетическая, химическая, упаковочная промышленности, а также полимерная отрасль в связи с высоко специфическими особенностями поверхности, биоразлагаемостью и экологической безопасностью. Целью создания полимерных композитных материалов является увеличение преимуществ используя минимальные добавки компатибилизаторов и упрочняющих агентов. Ниже показаны основные области применения наноцеллюлозы [93].

Для дисперсных наполнителей как термопластов, так и эластомеров предъявляются строгие требования: наполнитель должен хорошо совмещаться с полимерной матрицей или рав-

внутренней структуры клеточной стенки); а также низкую влажность и нетоксичность [94].

Композиты с целлюлозной матрицей

Применительно к экологической безопасности главными достоинствами целлюлозы являются ее способность к функционализации поверхности, развитая площадь поверхности, биodeградируемость и экологичность.

В исследованиях [95–97] авторами описано формирование целлюлозной мембраны с диоксидом кремния.

Для очистки сточных вод от катионных красителей могут быть применены высококачествен-



номерно диспергироваться в ней; расплав или раствор полимера должен хорошо смачивать наполнитель (шероховатая поверхность улучшает сцепление); наполнитель должен иметь хорошую химическую и термическую стойкость (не должен разлагаться при температуре переработки матрицы и выделять токсичные летучие вещества); несклонность к агломерации, монодисперсность – как можно более узкое распределение по размеру (этому способствует происхождение целлюлозы – стабильность

и экологически безопасные адсорбенты на основе микроцеллюлозы. В литературе описаны множество модификаций целлюлозы для удаления органических загрязнителей: метиленовый синий [98–102], кристалльно-фиолетовый [101–103], конго красный [102, 104] и RB19 [105].

Композиты на основе модифицированной целлюлозы могут эффективно применяться для очистки сточных вод от тяжелых металлов [106]. Для этого эффективно применяются аэрогели [107–116], гидрогели [117–120], сульфированная

целлюлоза [121], а также материалы волокнистой [122, 123] и пористой [124] структуры. В работе [125] описаны механизмы адсорбции ионов металлов на гидрогеле, а также приведены теоретические расчеты системы металл–целлюлоза при помощи теории функционала плотности.

Целлюлозные материалы можно использовать для очистки атмосферы от газов, твердых частиц и биологических молекул [126]. Для удаления твердых частиц, таких как $PM_{0.3}$, $PM_{2.5}$ и PM_{10} , могут использоваться следующие материалы на основе целлюлозы: фильтровальная бумага, модифицированная металлорганическим каркасом [127, 128]; фильтры из модифицированных целлюлозных волокон [129–133]. Также для удаления газообразных загрязнителей атмосферы (CO , CO_2 , NO , SO_2 , N_2 , CH_4) разработаны фильтры из волокон целлюлозы [130, 134–136], мембраны [137–139], порошки [140] и пены [141, 142]. Некоторые фильтры, описанные в литературе, имеют антибактериальную активность [130] и способность поглощать органические молекулы [143].

Авторы статьи [144] разработали аэрогель на основе наноцеллюлозы с применением хлорпропилтриэтоксисилана в качестве сшивающего агента. Такой аэрогель имеет пористую трехмерную структуру и гидрофильные свойства, благодаря чему эффективно удаляет остатки загрязнения додеканом. Кроме того, полученный материал обладает антибактериальными свойствами в отношении *S. aureus* и *E. coli*.

Также существуют модификации целлюлозных материалов для адсорбции других органических веществ, например гексан, циклогексан, дихлорэтан, толуол, гептан, октадекан и другие [145–148].

Для биомедицинских применений важны характерные для целлюлозы экологичность, нетоксичность, био- и гемосовместимость, микропористость, биоразлагаемость и механическая прочность, функциональные группы, способные к адсорбции молекул и ионов металлов, а также возможность функционализации поверхности [149]. Таким образом, складывается широкий спектр применения целлюлозных материалов (особенно бактериальной целлюлозы) – тканевая инженерия, биосенсоры, антимикробные мембраны, различные виды имплантов и доставка лекарственных веществ.

Применение целлюлозы для тканевой инженерии состоит в создании повязочных материалов [150, 151], пластырей, гидрогелей и каркасов. Каркасы на целлюлозной основе обеспечивают условия для роста клеток – их адгезии,

пролиферации и дифференцировки – обеспечивая питательными веществами и факторами роста [152]. Состав таких каркасов гибок в зависимости от необходимых характеристик [153, 154]. Гидрогели на основе бактериальной целлюлозы обладая теми же характеристиками, что и каркасы, имеют сшитую трехмерную волокнистую структуру и, как следует, высокую пористость и развитую поверхность. Благодаря этому гидрогели имеют высокую емкость загрузки лекарственных средств и обеспечивают их контролируемое высвобождение, что позволяет использовать такие гидрогели на основе целлюлозы для заживления ран [155–158]. Эти гидрогели можно дополнительно модифицировать для придания антибактериальных свойств [159] или улучшения контроля за высвобождением лекарственного средства благодаря магнитным частицам [160].

Также применяются гидрогели на основе бактериальной целлюлозы [161]. Такие композиты могут быть рН чувствительны благодаря чему эффективность высвобождения лекарственного средства возрастает в желудочной среде организма [162, 163].

В химической промышленности композиты, содержащие целлюлозу, часто применяются в качестве катализаторов. Так, композиты на основе целлюлозы, модифицированные Fe_3O_4/Ag [164], $BiOBr$ [165], ZnO [166] и NiO [167], показывают каталитическую эффективность в реакциях разложения органических загрязнителей.

Модификация целлюлозы $Fe(II)$ и $Ni(II)$ обеспечивает высокий выход реакций окисления спирта и этилбензола [168]. Ru -катализатор с использованием композита целлюлозы и фитиновой кислоты характеризуется высокой активностью в гидрировании CO_2 до свободной муравьиной кислоты [169]. Использование медного катализатора из композита хитозан–целлюлоза позволяет формировать $C-Si$ в водной фазе [170]. В исследовании [171] продемонстрирован целлюлозный аэрогель с биметаллическими углеродными нанотрубками в качестве катализатора активации пероксимоносульфата для разложения тетрациклина.

Кроме того, для многократного процесса экстракции d -металлов синтезирован новый гибридный адсорбент на основе льняной целлюлозы, модифицированной гиперразветвленным полиэфирополибензоилтиокарбаматом [89]. Гранулированный активный композит углерод–кремний, который также выступает в роли сорбента, способен эффективно поддерживает процесс

окислительной дегидрогенизации, катализатором которой является Cu(II) . Получается данная система в результате термоллиза порошковой целлюлозы в присутствии тетраэтоксисилана [172].

Микрокристаллическая целлюлоза, модифицированная карбоксиметилцеллюлозой натрия, демонстрирует потенциал стабилизации эмульсий пикеринга [168].

Также возможна модификация целлюлозных волокон магнитными частицами [173]. Равномерное распределение магнитных частиц позволяет добиться хороших магнитных свойств без влияния на термические свойства волокон, но несколько ухудшая механические характеристики. Такой негативный эффект модификации целлюлозных волокон магнитными частицами возможно устранить в ходе дополнительных исследований.

Композиты целлюлозы с полимерной матрицей

Целлюлозу, главным образом из растительного сырья, использовали сотни лет, и это был период ее применения в бумажной промышленности. В качестве природного ресурса данный полисахарид имеет преимущества, включая возобновляемость, и не наносит экологического вреда окружающей среде, что является основой устойчивого развития.

Наноцеллюлозу особенно широко изучают последние два десятилетия. Полимерные нанокомпозиты открывают возможности создания новых методов переработки для включения наноцеллюлозы в диспергированном виде в полимерную матрицу благодаря их гидрофобности и неполярности. Эти данные позволяют в критическом и в сравнительном плане оценивать явления в сфере науки о полимерных нанокомпозитах, термопластах и эластомерах. В настоящем обзоре представлен критический анализ текущего состояния применения нанокомпозитов и некоторые методы усиления диспергирования целлюлозы в полимерных матрицах.

Природная структура данного биополимера состоит из наноразмерных фибрилл и кристаллитов, соединенных первичными и вторичными взаимодействиями. Эти целлюлозные наноструктуры могут быть изолированы вследствие химических, механических, энзиматических, либо комбинированных процессов.

Целлюлозные нановолокна или нанофибриллы имеют форму удлинённых узких кристаллов с кристаллическими и аморфными доменами, которые проявляют гибкость. Целлюлозные нанокристаллы образуют жесткие конфигурации и проявляются только в виде кристаллических доменов.

Наноцеллюлоза характеризуется наличием большого числа доступных гидроксильных групп на поверхности, которые могут быть модифицированы и функционализированы вследствие универсальности, низкой плотностью, незначительной температурной экспансией.

Одним из активно развивающихся направлений является использование наноцеллюлозы в составе полимерных нанокомпозитов. Цель этого направления — увеличение преимуществ свойств полимерных композитов, используя минимальные добавки аддитивов и упрочняющих агентов.

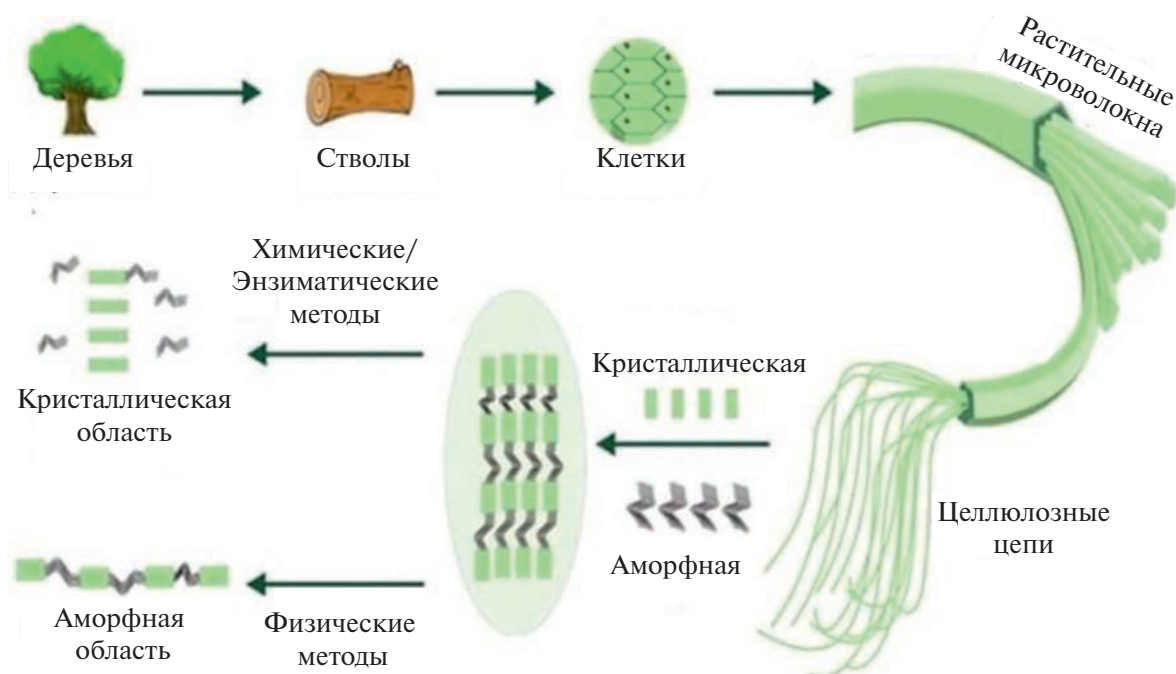
Композиты целлюлозы с термопластичной матрицей

Около 90% публикаций, посвященных композитам с производными целлюлозы, содержат сведения об использовании термопластичной матрицы. Целлюлозу вводили в термопластичные полимеры различной химической природы, например, полиэтилен, полипропилен, полиамид, полистирол, поливиниловый спирт, полилактид, поликапролактон, полибутиленадипинат-ко-терефталат, акрилонитрил-бутадиенстирол и т.д. [174].

Большинство термопластов, используемых в настоящее время, являются неполярными. Полиолефины, например, представляющие собой наиболее распространенный вид синтетических полимеров (почти половина производимых синтетических полимеров) применяются в различных областях деятельности. Хотя гидроксильные группы целлюлозы в структуре ее молекул имеют гидрофильный характер, большинство полимерных матриц термопластов представлены полимерами гидрофобного характера.

Нанокристаллы целлюлозы способны выступать в роли сшивающего компонента при производстве эпоксидных смол. При достижении критической концентрации порядка 75%, подобные системы переходят в ЖК-состояние в следствие самоупорядочения, что приводит к уникальным оптическим свойствам композита. Ниже приведена схематическая иллюстрация получения наноцеллюлозы из растений [175].

Авторами [176] показано, что наполнение целлюлозой полиуретана до 5 мас. % не ухудшает переработку полиуретанового композита. Также с увеличением молярного соотношения групп $[\text{NCO}] : [\text{OH}]$ наполненный композит обретает регулярную структуру. Благодаря этому, а также термоупругому поведению данный материал возможно использовать в качестве нити для 3D-печати.



Для улучшения механических свойств композитов, наполненных целлюлозой с термопластичной матрицей, необходимо использовать дополнительные ингредиенты, либо контролировать химическую структуру целлюлозного наполнителя. Так, в работе [177] для совмещения микрофибриллярной целлюлозы с полипропиленовой матрицей использовали компатибилизаторы. При такой модификации композита увеличение прочностных характеристик происходит благодаря укреплению границы раздела фаз между наполнителем и матрицей. В исследовании [174] микрофибриллярную целлюлозу обрабатывали смесью ПАВ перед компаундированием с матрицей из линейного полиэтилена низкой плотности. Повышение армирующей способности в данном случае предположительно происходит из-за снижения агломерации целлюлозы и равномерного распределения в матрице. Авторы работы [178] повышали армирующую способность целлюлозы в полипропиленовой матрице уменьшением редуцирующих концов целлюлозы. Такая модификация наполнителя позволяет достичь удовлетворительной межфазной адгезии между целлюлозным волокном и матрицей.

Полимерные композиты, содержащие целлюлозу, могут служить основой в формировании мембран для энергетической отрасли. Протонообменные мембраны для топливных элементов могут быть получены с применением целлюлозных композитов благодаря их низкой проницаемости

для метанола [179–181]. В то же время такие мембраны не лишены и недостатков — главным ограничивающим фактором является низкая протонная проводимость. Посредством сульфирования этот показатель можно сравнить с современными сульфированными фторполимерными иономерными мембранами [182]. Азотсодержащие гетероциклы могут повысить и протонопроводимость [183]. Бактериальная целлюлоза, модифицированная наночастицами платины и углеродными нанотрубками, является хорошей перспективой для применения в качестве протонообменных мембран [184].

В упаковочной промышленности композиты с полипропиленовой матрицей, наполненные микроцеллюлозой, имеют улучшенные механические и термические свойства что позволяет использовать этот материал в условиях микроволнового облучения [185].

Многослойные композиты на основе полиэтилентерефталата с добавлением микроцеллюлозы имеют повышенные прочностные характеристики, а также значительно улучшенные барьерные свойства. Благодаря этому наблюдается увеличение срока годности напитков, которые хранятся в емкостях из этих композитов [186].

Для создания полностью бионейтральных композитов необходимо применение биоразлагаемой матрицы. Такой матрицей могут служить хитозан,

полилактид, крахмал, а также различные эфиры целлюлозы.

Модификация нанокристаллической целлюлозой полилактида приводит к повышению термостабильности, улучшению механических свойств и снижению газопроницаемости [187, 188].

Наноцеллюлоза, наноцеллюлоза в композитах с эластомерами

В настоящее время в композиционных составах при производстве синтетических каучуков и композитов на их основе широко используются волокнистые и порошкообразные наполнители различной природы. В работе [192] количество волокнистого целлюлозного наполнителя, введенного при эмульсионной полимеризации, не превышало 1 мас. % относительно каучука. В производстве эмульсионных каучуков, где подкисление системы происходит на стадии выделения каучука из латекса, порошкообразная масса мелкодисперсного состояния получается под воздействием серной кислоты. Для получения нейтрального порошкообразного наполнителя систему обрабатывали 1–2 мас. % раствора гидроксида натрия. Основная фракция кислого органического порошкообразного наполнителя имела размер 500 мкм, а нейтрального – 40 мкм. Во всех известных способах порошкообразную целлюлозу вводили в крошку каучука на стадии выделения из латекса. Анализируя полученные данные [193], следует отметить, что ввод нейтрального порошка предпочтителен сухим, непосредственно в латекс, перед подачей его на коагуляцию. Авторами достигнуто наполнение порошком целлюлозы крошки каучука до 90–95 мас. %. На основании проведенных авторами исследований, можно сделать вывод, что применение кислого порошкообразного органического наполнителя на основе целлюлозы в процессе коагуляции позволяет снижать расход коагулянта вплоть до исключения его из процесса выделения каучука из латекса.

Зачастую для введения наноцеллюлозы в эластомеры необходимо использование компатибилизаторов.

Композиты, наполненные целлюлозой, могут использоваться для биомедицинских применений. Для формирования биосенсора необходим композит, проводящий электричество. Для выполнения этого требования бактериальную целлюлозу смешивают с проводящими полимерами и наночастицами. В качестве полимера могут служить полианилин, полиэтиленмин [189].

Из целлюлозы можно получить множество композитных материалов для различных имплантатов: сердечно-сосудистые [90, 190–192], хрящевые [193, 194], костной ткани [195–199], нейронные [200–203], роговицы [204–206], зубные [207].

Применение материалов и композитов на основе бактериальной целлюлозы для адресной доставки лекарств осуществляется в основном в области местной доставки лекарств или средств пероральной доставки лекарств [208]. Моно- и многослойные композитные мембраны [209, 210] зарекомендовали себя благодаря способности удерживать молекулу лекарственного средства во избежание потерь, стабильности лекарственного средства, точного высвобождения и антибактериальной эффективности [211].

В работе [212] показан композит бутадиен-нитрильного каучука с корбоксилированной целлюлозой. Приведенная авторами модификация позволяет уменьшить набухание эластомера в воде без падения прочности на разрыв.

Методом ИК-Фурье-спектроскопии в диапазоне 500–3500 см⁻¹ осуществлена идентификация ОН-вибрационных колебаний по длине волн гидроксильных функциональных групп, которым соответствует широкая полоса при 3600–3100 см⁻¹. Для композита на основе полипропилена, наполненного 20 мас. % порошковой целлюлозы, преобладающими являются колебания СН (–СН₃ или –СН₂–) полипропилена. Колебания в области 3000–2800 см⁻¹ относятся к СН (–СН₃ или –СН₂–) во всех изученных образцах. А широкая полоса в области 3000–2800 см⁻¹ соответствует С–Н колебаниям растяжения (–СН₃ или –СН₂–) полипропилена для всех изученных образцов композитов. Полоса в области 1125–1004 см⁻¹ является характеристической для С–О и С–О–С вибраций растяжения этих связей целлюлозы. Пики на ИК-спектрах в области 2850–3000 см⁻¹ и 1377–1454 см⁻¹ отвечают вибрационным колебаниям образовавшегося композита целлюлоза–полипропилен. А слабый пик, локализованный при 1166 см⁻¹, вероятно, относится к СН и –СН₂ растяжениям и раскачивающейся вибрации –СН₃ и –СН₂, что подтверждает присутствие изотактических связей в полипропилене. Аналогично был зарегистрирован пик, соответствующий карбонильной группе при 1730 см⁻¹ для композита древесная целлюлоза–полипропилен.

Результаты сравнительного термогравиметрического анализа и прочностных свойств подтвердили повышение термостойкости композитов

[213] порошковая целлюлолоза—полипропилен по сравнению с немодифицированным полипропиленом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время порошковую целлюлозу достаточно широко применяют в составе композиционных материалов на основе термопластов, термоэластопластов и синтетических каучуков в различных критически важных отраслях промышленности. В ряде случаев порошкообразная целлюлоза способствует улучшению таких характеристик композитов, как износостойкость, коэффициент трения, диэлектрические параметры.

Получены нелинейно-оптически активные композиты на основе гидратцеллюлозы и нитрофениламиномасляной кислоты.

Разработаны нанокомпозитные материалы, использующие преимущества гидроксильных групп в составе нетоксичного сшивающего агента эпоксидной смолы для применения композитов в фотонных устройствах

Полимерные эпоксидные композиты, содержащие нановолокно целлюлозы/углеродные нанотрубки с содержанием 50 мас. % и более углеродной фракции находят разнообразное применение, включая 3D-печать и другие конструкторские возможности.

Фибриллярная целлюлоза благодаря своей морфологии чаще всего используется как армирующая добавка. Для улучшения совместимости волокон с матрицей необходимо использование композитов, ПАВ, а также снижение редуцирующей способности — уменьшение редуцирующих альдегидных групп. Волокна целлюлозы можно модифицировать различными частицами, придав тем самым им новые свойства.

Таким образом, многообразие возможных форм и составов композитов с использованием порошковой целлюлозы, наноцеллюлозы, микрокристаллической целлюлозы на основе полимеров различной химической природы открывают широкие возможности для получения разнообразных композитов многоцелевого назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Debnath B., Haldar D., Purkait M.K.* // Carbohydr. Polym. 2021. V. 273. P. 118537.

2. *Мясоедова В.В., Марченко Г.Н., Крестов Г.А.* Физическая химия неводных растворов целлюлозы и ее производных. М.: Наука, 1991. С. 225.
3. Пат. 38961 СССР. 1934.
4. Пат. 46842 СССР. 1936.
5. *Соловьев В.Е.* А.с. 54277 СССР. 1938.
6. *Пакивер П.Б., Яковенко З.М.* А.с. 60828 СССР. 1942.
7. *Груз З.Я., Морозов Н.Н.* А. с. 65049 СССР. 1945.
8. *Назарьина Л.А., Трусова С.П., Гальбрайт Л.С., Бакшеев И.П., Фингер Г.Г., Соколовский Б.М.* А. с. 1353845 СССР // Б.И. 1987. № 43. С. 3.
9. *Mitchell R.L.* // Ind. Eng. Chem. 1949. V. 41. № 10. P. 2197.
10. *Toptunov E.A., Sevastyanova Y.V.* // Chem. Plant Raw Mater. 2021. № 4. P. 31.
11. *Adel A.M., El-Gendy A.A., Diab M.A., Abou-Zeid R.E., El-Zawawy W.K., Dufresne A.* // Ind. Crops. Prod. 2016. V. 93. Pt I. P. 161.
12. *Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю.* // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 33.
13. *Fechner P.M., Wartewig S., Fütting M., Heilmann A., Neubert R.H.H., Kleinebudde P.* // AAPS Pharm. Sci. 2003. V. 5. № 4. P. 77.
14. *Battista O.A., Smith P.A.* // Ind. Eng. Chem. 1962. V. 54. № 9. P. 20.
15. *Ениколопов Н.С., Марченко Г.Н., Левин В.Ю., Райнес В.А., Крючков А.Н., Першин С.А., Кармилов А.Ю.* А.с. 1730297 СССР // Б.И. 1992. № 16. С. 4.
16. *Kargarzadeh H., Ioelovich M., Ahmad I., Thomas S., Dufresne A.* // Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites. Germany: Wiley, 2017. P. 1.
17. *Dufresne A.* Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials. Germany: DE GRUYTER, 2012.
18. *Mikhailidi A.M., Markin V.I., Kotelnikova N.E.* // Chem. Plant Raw Mater. 2022. № 1. P. 93–104.
19. *Fernandes E.M., Pires R.A., Mano J.F., Reis R.L.* // Prog. Polym. Sci. 2013. V. 38. № 10–11. P. 1415.
20. *Abraham E., Deepa B., Pothen L.A., Cintil J., Thomas S., John M.J., Narine S.S.* // Carbohydr. Polym. 2013. V. 92. № 2. P. 1477.
21. *Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 7. P. 3941.
22. *Imai T., Sugiyama J.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 18. P. 6275.
23. *Sugiyama J., Harada H., Fujiyoshi Y., Uyeda N.* // Planta. 1985. V. 166. № 2. P. 161.
24. *Hua K., Strømme M., Mihranyan A., Ferraz N.* // Cellulose. 2015. V. 22. № 6. P. 3673.
25. *Ashjari A., Yazdanzhenas M.E., Rashidi A., Khajavi R., Rezaee A.* // J. Text. Inst. 2013. V. 104. № 2. P. 121.
26. *Iwamoto S., Isogai A., Iwata T.* // Biomacromolecules. 2011. V. 12. № 3. P. 831.

27. Elazzouzi-Hafraoui S., Nishiyama Y., Putaux J.L., Heux L., Dubreuil F., Rochas C. // *Biomacromolecules*. 2008. V. 9. № 1. P. 57.
28. Kumar A.K., Sharma S. // *Bioresour. Bioprocess*. 2017. V. 4. № 1. P. 7.
29. Siró I., Plackett D. // *Cellulose*. 2010. V. 17. № 3. P. 459.
30. Alemdar A., Sain M. // *Bioresour. Technol.* 2008. V. 99. № 6. P. 1664.
31. Chakraborty A., Sain M., Kortschot M. Wood Microfibres – Effective Reinforcing Agents for Composites. SAE Technical Paper. 2006-01-0106, 2006.
32. Chakraborty A., Sain M., Kortschot M. // *Holzforschung*. 2005. V. 59. № 1. P. 102.
33. Zhu J.Y., Pan X.J. // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. № 13. P. 4992.
34. Chen P., Yu H., Liu Y., Chen W., Wang X., Ouyang M. // *Cellulose*. 2013. V. 20. № 1. P. 149.
35. Frone A.N., Panaitescu D., Donescu D. // *U.P.B. Sci. Bull. B*. 2011. V. 73. № 2. P. 133.
36. Kumar R., Wyman C.E. // *Biotechnol. Prog.* 2009. V. 25. № 2. P. 302.
37. Cheng Y.S., Zheng Y., Yu C.W., Dooley T.M., Jenkins B.M., VanderGheynst J.S. // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2010. V. 162. № 6. P. 1768.
38. McIntosh S., Vancov T. // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. № 17. P. 6718.
39. Ibrahim M.M., El-Zawawy W.K., Abdel-Fattah Y.R., Soliman N.A., Agblevor F.A. // *Carbohydr. Polym.* 2011. V. 83. № 2. P. 720.
40. Sills D.L., Gossett J.M. // *Bioresour. Technol.* 2011. V. 102. № 2. P. 1389.
41. Morán J.I., Alvarez V.A., Cyras V.P., Vázquez A. // *Cellulose*. 2008. V. 15. № 1. P. 149.
42. Wang B., Sain M. // *Compos. Sci. Technol.* 2007. V. 67. № 11–12. P. 2521.
43. Wang B., Sain M., Oksman K. // *Appl. Compos. Mater.* 2007. V. 14. № 2. P. 89.
44. Abdel-Halim E.S., Emam H.E., El-Rafie M.H. // *Carbohydr. Polym.* 2008. V. 74. № 4. P. 783.
45. Taherzadeh M., Karimi K. // *Int. J. Mol. Sci.* 2008. V. 9. № 9. P. 1621.
46. Brodeur G., Yau E., Badal K., Collier J., Ramachandran K.B., Ramakrishnan S. // *Enzyme Res.* 2011. V. 2011. P. 1.
47. Pakzad A., Simonsen J., Heiden P.A., Yassar R.S. // *J. Mater. Res.* 2012. V. 27. № 3. P. 528.
48. Araki J., Wada M., Kuga S., Okano T. // *Colloids Surf. A*. 1998. V. 142. № 1. P. 75.
49. Yu H., Qin Z., Liang B., Liu N., Zhou Z., Chen L. // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. № 12. P. 3938.
50. Camarero Espinosa S., Kuhnt T., Foster E.J., Weder C. // *Biomacromolecules*. 2013. V. 14. № 4. P. 1223.
51. Um B.-H., Karim M.N., Henk L.L. // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2003. V. 105. № 1–3. P. 115.
52. Filson P., Dawsonandoh B. // *Bioresour. Technol.* 2009. V. 100. № 7. P. 2259.
53. Liu D., Zhong T., Chang P.R., Li K., Wu Q. // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. № 7. P. 2529.
54. Yan C.-F., Yu H.-Y., Yao J.-M. // *Cellulose*. 2015. V. 22. № 6. P. 3773.
55. Braun B., Dorgan J.R. *Single-Step* // *Biomacromolecules*. 2009. V. 10. № 2. P. 334.
56. Ruiz E., Cara C., Manzanares P., Ballesteros M., Castro E. // *Enzyme Microb. Technol.* 2008. V. 42. № 2. P. 160.
57. Liu L., Sun J., Cai C., Wang S., Pei H., Zhang J. // *Bioresour. Technol.* 2009. V. 100. № 23. P. 5865.
58. Kamireddy S.R., Li J., Tucker M., Degenstein J., Ji Y. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 5. P. 1775.
59. López-Linares J.C., Romero I., Moya M., Cara C., Ruiz E., Castro E. // *Bioresour. Technol.* 2013. V. 128. P. 180.
60. Zhang Y., Li Q., Su J., Lin Y., Huang Z., Lu Y., Zhu Y. // *Bioresour. Technol.* 2015. V. 177. P. 176.
61. Li J., Zhang X., Zhang M., Xiu H., He H. // *Carbohydr. Polym.* 2015. V. 117. P. 917.
62. Lu Q., Tang L., Lin F., Wang S., Chen Y., Chen X., Huang B. // *Cellulose*. 2014. V. 21. № 5. P. 3497.
63. Abd Hamid S.B., Chowdhury Z.Z., Karim Md.Z. // *Bioresources*. 2014. V. 9. № 4. P. 7403.
64. Yahya M.B., Lee H.V., Abd Hamid S.B. // *Bioresources*. 2015. V. 10. № 4. P. 7627.
65. Пат. 2773160 Россия // Б.И. 2022. № 16. С. 6.
66. Pinkert A., Marsh K.N., Pang S., Staiger M.P. // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 12. P. 6712.
67. Yokota S., Kitaoka T., Sugiyama J., Wariishi H. // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. № 20. P. 3368.
68. Gunnars S., Wågberg L., Cohen Stuart M.A. // *Cellulose*. 2002. V. 9. № 3/4. P. 239.
69. Dogan H., Hilmioglu N.D. // *Carbohydr. Polym.* 2009. V. 75. № 1. P. 90.
70. Viet D., Beck-Candanedo S., Gray D.G. // *Cellulose*. 2007. V. 14. № 2. P. 109.
71. Petersson L., Oksman K. // *Compos. Sci. Technol.* 2006. V. 66. № 13. P. 2187.
72. Dhiman S.S., Haw J.R., Kalyani D., Kalia V.C., Kang Y.C., Lee J.K. // *Bioresour. Technol.* 2015. V. 179. P. 50.
73. Song L., Yu H., Ma F., Zhang X. // *Bioresources*. 2013. V. 8. № 3.
74. Du W., Yu H., Song L., Zhang J., Weng C., Ma F., Zhang X. // *Biotechnol. Biofuels*. 2011. V. 4. № 1. P. 37.
75. Sánchez C. // *Biotechnol. Adv.* 2009. V. 27. № 2. P. 185.
76. Henriksson M., Henriksson G., Berglund L.A., Lindström, T. // *Eur. Polym. J.* 2007. V. 43. № 8. P. 3434.
77. Li Y., Pickering K.L. // *Compos. Sci. Technol.* 2008. V. 68. № 15–16. P. 3293.
78. Sun Y., Cheng J. // *Bioresour. Technol.* 2002. V. 83. № 1. P. 1.
79. Пат. 2186071 Россия. 2002.
80. Agbor V.B., Cicek N., Sparling R., Berlin A., Levin D.B. // *Biotechnol. Adv.* 2011. V. 29. № 6. P. 675.

81. Ахметшин И.Р., Просвирников Д.Б. // Инновации в химико-лесном комплексе: тенденции и перспективы развития: Матер. Всерос. науч.-практич. конф. с международным участием. Красноярск, 2017. С. 125.
82. Просвирников Д.Б., Ахметшин И.Р., Закиров С.Р. // Деревообработ. пром-сть. 2017. Т. 3. С. 41.
83. Просвирников Д.Б., Ахметшин И.Р., Гайнуллина Д.Ш., Просвирникова Т.Д. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 11. С. 156.
84. Просвирников Д.Б., Ахметшин И.Р., Гайнуллина Д.Ш. // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2014. Т. 2. № 5–4. С. 252.
85. Сафин Р.Г., Просвирников Д.Б., Салдаев В.А. // Деревообработ. пром-сть. 2012. Т. 4. С. 8.
86. Зиатдинова Д.Ф., Сафин Р.Г., Просвирников Д.Б. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2011. Т. 12. С. 58.
87. Зиатдинова Д.Ф., Сафин Р.Г., Просвирников Д.Б. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2011. Т. 12. С. 70.
88. George J., Sabapathi S.N. // Nanotechnol., Sci. Appl. 2015. P. 45.
89. Hernandez Pinson A.M., Maksimov A., Zhukova A.A., Kudryashova D.A., Momzyakova K.S., Kutyreva M.P., Gataulina A.R., Kutyrav G.A. // Chem. Plant Raw Mater. 2021. № 2. P. 79.
90. Klemm D., Schumann D., Udhardt U., Marsch S. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 9. P. 1561.
91. Ioelovich M.Ya. // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 6. P. 925.
92. Grumezescu A.M. // Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials / New York: William Andrew, 2016. P. 23.
93. Mateo S, Peinado S., Morillas-Gutiérrez F., La Rubia M.D., Moya A.J. // J. Processes, 2021. V. 9. № 1594.
94. Пугачева И. Н. Дис. ... д-ра техн. наук. Воронеж: Воронежский гос. ун-т инженерных технологий, 2015.
95. Sijabat E.K., Nuruddin A., Aditiawati P., Sunendar Purwasasmita B. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. № 5. P. 055010.
96. Sijabat E.K., Nuruddin A., Aditiawati P., Purwasasmita B.S. // J. Phys., Conf. Ser. 2019. V. 1230. № 1. P. 012085.
97. Sijabat E.K., Nuruddin A., Aditiawati P., Purwasasmita B.S. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. № 10. P. 105004.
98. Batmaz R., Mohammed N., Zaman M., Minhas G., Berry R.M., Tam K.C. // Cellulose. 2014. V. 21. № 3. P. 1655.
99. Fan X.M., Yu H.Y., Wang D.C., Mao Z.H., Yao J., Tam K. (Michael) C. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 21. P. 18067.
100. Etam H.E., Shaheen T.I. // J. Polym. Environ. 2019. V. 27. № 11. P. 2419.
101. Moharrami P., Motamedi E. // Bioresour. Technol. 2020. V. 313. P. 123661.
102. Ariaeenejad S., Motamedi E., Ramezani Tazehabad M. // Proc. Saf. Environ. Prot. 2023. V. 176. P. 918.
103. Qiao H., Zhou Y., Yu F., Wang E., Min Y., Huang Q., Ma T. // Chemosphere. 2015. V. 141. P. 297.
104. Ariaeenejad S., Motamedi E., Salekdeh G.H. // Bioresour. Technol. 2022. V. 349. P. 126833.
105. Batmaz R., Mohammed N., Zaman M., Minhas G., Berry R.M., Tam K.C. // J. Clean. Prod. 2020. V. 251. P. 119749.
106. Georgouvelas D., Abdelhamid H.N., Li J., Edlund U., Mathew A.P. // Carbohydr. Polym. 2021. V. 264. P. 118044.
107. Wei J., Yang Z., Sun Y., Wang C., Fan J., Kang G., Li Y. // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. № 8. P. 6709.
108. Li H., Wang Y., Ye M., Zhang X., Zhang H., Wang G., Zhang Y. // J. Colloid. Interface. Sci. 2021. V. 600. P. 752.
109. Maatar W., Boufi S. // Carbohydr. Polym. 2015. V. 126. P. 199.
110. Guo D.M., An Q.D., Xiao Z.Y., Zhai S.R., Shi Z. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 85. P. 54039.
111. Geng B., Wang H., Wu S., Ru J., Tong C., Chen Y., Liu X. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. № 12. P. 11715.
112. Liu J., Chen T.W., Yang Y.L., Bai Z.C., Xia L.R., Wang M., Li L. // Carbohydr. Polym. 2020. V. 230. P. 115619.
113. Ji Y., Wen Y., Wang Z., Zhang S., Guo M. // J. Clean Prod. 2020. V. 255. P. 120276.
114. She J., Tian C., Wu Y., Li X., Luo S., Qing Y., Jiang Z. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2018. V. 18, № 6. P. 4167.
115. Syeda H.I., Yap P.S. // Sci. Total Environ. 2022. V. 807.
116. Lei C., Gao J., Ren W., Xie Y., Abdalkarim S.Y.H., Wang S., Yao J. // Carbohydr. Polym. 2019. V. 205. P. 35.
117. Sun P., Wang M., Wu T., Guo L., Han W. // Polymers. 2023. V. 15. № 11. P. 2434.
118. Chen X., Zhou S., Zhang L., You T., Xu F. // Materials. 2016. V. 9. № 7. P. 582.
119. Wang F., Pan Y., Cai P., Guo T., Xiao H. // Bioresour. Technol. 2017. V. 241. P. 482.
120. Zhao B., Jiang H., Lin Z., Xu S., Xie J., Zhang A. // Carbohydr. Polym. 2019. V. 224. P. 115022.
121. Dong C., Zhang F., Pang Z., Yang G. // Carbohydr. Polym. 2016. V. 151. P. 230.
122. Choi H.Y., Bae J.H., Hasegawa Y., An S., Kim I.S., Lee H., Kim M. // Carbohydr. Polym. 2020. V. 234. P. 234.
123. Wang C., Zhan Y., Wu Y., Shi X., Du Y., Luo Y., Deng H. // Int. J. Biol. Macromol. 2021. V. 183. P. 245.
124. Qiao L., Li S., Li Y., Liu Y., Du K. // J. Clean. Prod. 2020. V. 253. P. 120017.
125. Kushwaha J., Singh R. // Inorg. Chem. Commun. 2023. V. 152. P. 110721.

126. Jung S., Kim J. // *Polymers (Basel)*. 2020. V. 12. № 8. P. 1714.
127. Yoo D.K., Woo H.C., Jhung S.H. // *Coord. Chem Rev.* 2020. V. 422. P. 213477.
128. Nie J., Xie H., Zhang M., Liang J., Nie S., Han W. // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 250. P. 116955.
129. Ma S., Zhang M., Nie J., Yang B., Song S., Lu P. // *Cellulose*. 2018. V. 25. № 10. P. 5999.
130. Ma S., Zhang M., Nie J., Tan J., Yang B., Song S. // *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 203. P. 415.
131. Yoo D.K., Jhung S.H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. № 50. P. 47649.
132. Woo H.C., Yoo D.K., Jhung S.H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 25. P. 28885.
133. Yoo D.K., Woo H.C., Jhung S.H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 30. P. 34423.
134. Su Z., Zhang M., Lu Z., Song S., Zhao Y., Hao Y. // *Cellulose*. 2018. V. 25. № 3. P. 1997.
135. Jia M., Zhang X.F., Feng Y., Zhou Y., Yao J. // *J. Memb. Sci.* 2020. V. 595. P. 117579.
136. Matsumoto M., Kitaoka T. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28, № 9. P. 1765.
137. Zhang X.F., Feng Y., Wang Z., Jia M., Yao J. // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 568. P. 10.
138. Yang S., Zou Q., Wang T., Zhang L. // *J. Memb. Sci.* 2019. V. 569. P. 48.
139. Yang K., Dai Y., Zheng W., Ruan X., Li H., He G. // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 214. P. 87.
140. Policicchio A., Florent M., Attia M.F., Whitehead D.C., Jagiello J., Bandosz T.J. // *Adv. Mater. Interfaces*. 2020. V. 7. № 14. P. 1902098.
141. Valencia L., Abdelhamid H.N. // *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 213. P. 338.
142. Ma H., Wang Z., Zhang X.-F., Ding M., Yao J. // *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 270. P. 118376.
143. Gamelas J. A.F., Evtyugina M.G., Portugal I., Evtuguin D.V. // *RSC Adv.* 2012. V. 2. № 3. P. 831.
144. Zhang Y., Yin M., Lin X., Ren X., Huang T.S., Soo Kim I. // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 371. P. 306.
145. Yang Y., Guo Z., Huang W., Zhang S., Huang J., Yang H., Gu S. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 503. P. 144079.
146. Yang Y., Huang W., Guo Z., Zhang S., Wu F., Huang J., Gu S. // *Cellulose*. 2019. V. 26. № 17. P. 9335.
147. Lu W., Duan C., Liu C., Zhang Y., Meng X., Dai L., Wang W., Yu H., Ni Y. // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 247. P. 116691.
148. Tan C., Lee M.C., Arshadi M., Azizi M., Abbaspourrad A. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020. V. 59. № 24. P. 9506.
149. Rajwade J.M., Paknikar K.M., Kumbhar J.V. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2015. V. 99. № 6. P. 2491.
150. Ostadhossein F., Mahmoudi N., Morales-Cid G., Tamjid E., Navas-Martos F., Soriano-Cuadrado B., Simchi A. // *Materials*. 2015. V. 8. № 9. P. 6401.
151. Wu C.-N., Fuh S.C., Lin S.P., Lin Y.Y., Chen H.-Y., Liu J.M., Cheng K.C. // *Biomacromolecules*. 2018. V. 19. № 2. P. 544.
152. Halib N., Ahmad I., Grassi M., Grassi G. // *Int J Pharm.* 2019. V. 566. P. 631.
153. Moroni L., Schrooten J., Truckenmüller R., Rouwkema J., Sohier J., van Blitterswijk C.A. // *Tissue Engineering*. Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 1.
154. Tummala G.K., Lopes V.R., Mihranyan A., Ferraz N. // *J. Funct. Biomater.* 2019. V. 10. № 3. P. 35.
155. Kowalska-Ludwicka K., Cala J., Grobelski B., Sygut D., Jesionek-Kupnicka D., Kolodziejczyk M., Bielecki S., Pasieka Z. // *Arch. Med. Sci.* 2013. V. 3. P. 527.
156. Fu L., Zhang Y., Li C., Wu Z., Zhuo Q., Huang X., Yang G. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 24. P. 12349.
157. De Olyveira G.M., Manzine Costa L.M., Basmaji P., Xavier Filho L. // *J. Nanotechnol. Eng. Med.* 2011. V. 2. № 3. P. 034001.
158. Poonguzhali R., Khaleel Basha S., Sugantha Kumari V. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 112. P. 1300.
159. Hong H.J., Kim J., Kim D.Y., Kang I., Kang H.K., Ryu B.G. // *Int. J. Pharm.* 2019. V. 567. P. 118502.
160. Supramaniam J., Adnan R., Mohd Kaus N.H., Bushra R. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 118. P. 640.
161. AL-Rajabi M.M., Teow Y.H. // *Sustainable Chem. Pharm.* 2023. V. 31. P. 100939.
162. Parvaneh S., Pourmadadi M., Abdouss M., Pourmousavi S.A., Yazdian F., Rahdar A., Díez-Pascual A.M. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2023. V. 241. P. 124566.
163. Mohd Amin M.C.I., Ahmad N., Halib N., Ahmad I. // *Carbohydr. Polym.* 2012. V. 88. № 2. P. 465.
164. Rabbi M.A., Rahman M.M., Minami H., Yamashita N., Habib M.R., Ahmad H. // *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 251. P. 117024.
165. Li Q., Zhou D., Zhang P., Man P., Tian Z., Li Y., Ai S. // *Colloids Surf., A*. 2016. V. 501. P. 132.
166. Li X., Zhang L., Wang Z., Wu S., Ma J. // *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 259. P. 117752.
167. Ahmed F., Gulzar T., Kiran S., Ahmad I., Fatima A., Yasir S., Khalil A., UI Islam M., M. Bakhsh E., Kamal T. // *Appl. Nanosci.* 2022. V. 12. № 11. P. 3585.
168. Ahsan H.M., Zhang X., Li Y., Li B., Liu S. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. V. 132. P. 1176.
169. Wang Y., Zeng W., Zhao Y., Tang M., Chang X., Xu Y., Li R., Liu Z. // *ChemCatChem*. 2023. V. 15. № 2. P. 202201168.
170. Zhang Y., Han B., Zhang Z., Zhao X., Li W., Li B., Zhu L. // *Green Chem.* 2023. V. 25. № 16. P. 6253.
171. Wu Y., Li Y., Zhao T., Wang X., Isaeva V.I., Kustov L.M., Yao J., Gao J. // *Carbohydr. Polym.* 2022. V. 296. P. 119969.

172. Shishmakov A.B., Mikushina Y.V., Seleznev A.S., Koryakova O.V., Valova M.S., Petrov L.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. № 12. P. 2180.
173. Rubacha M. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 101. № 3. P. 1529.
174. Wang G., Yang X., Wang W. // Polymers (Basel). 2019. V. 11. № 3. P. 441.
175. Xu Y., Wu Z., Li A., Chen N., Rao J., Zeng, Q. // Polymers. 2024. V. 16. № 3. P. 423.
176. Khelifa F., Habibi Y., Bonnaud L., Dubois P. // ACS. Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 16. P. 10535.
177. Głowińska E., Kasprzyk P., Datta J. // Wood Sci. Technol. 2021. V. 55. № 6. P. 1673.
178. Suzuki K., Sato A., Okumura H., Hashimoto T., Nakagaito A. N., Yano H. // Cellulose. 2014. V. 21. № 1. P. 507.
179. Azadfar M., Graham M.R., Wolcott M.P. // J. Compos. Sci. 2019. V. 3. № 4. P. 98.
180. Bagus Pambudi A., Priyanga A., Hartanto D., Atmaja L. // Mater. Today: Proc. 2021. V. 46. P. 1855.
181. Muhmed S.A., Jaafar J., Daud S.S., Hanifah M.F.R., Purwanto M., Othman M.H.D., Ismail A.F. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 4. P. 105577.
182. Rana A.K., Scarpa F., Thakur V.K. // Ind. Crops Prod. 2022. V. 187. P. 115356.
183. Selyanchyn O., Selyanchyn R., Lyth S.M. // Front Energy Res. 2020. V. 8. P. 596164.
184. Asandulesa M., Andreea C., Culica E., Melinte V., Coseri S. // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 607. P. 155077.
185. Aritonang H.F., Kamu S.V., Ciptai C., Onggo D., Radiman C. // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2017. V. 12, № 2. P. 287.
186. Ummartyotin S., Pechyen C. // Carbohydr. Polym. 2016. V. 142. P. 133.
187. Wang Z., Sun C., Li F., Chen L. // Chem. Eng. J. 2021. V. 415. P. 129006.
188. Dasan Y.K., Bhat A.H., Ahmad F. // Carbohydr. Polym. 2017. V. 157. P. 1323.
189. Jin K., Tang Y., Zhu X., Zhou Y. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 162. P. 1109.
190. Farooq U., Ullah M.W., Yang Q., Aziz A., Xu J., Zhou L., Wang S. // Biosens. Bioelectron. 2020. V. 157. P. 112163.
191. Mohammadi H. // Proc. Inst. Mech. Eng. H. 2011. V. 225. № 7. P. 718.
192. Picheth G.F., Pirich C.L., Sierakowski M.R., Woehl M.A., Sakakibara C.N., de Souza C.F., Martin A.A., da Silva R., de Freitas R.A. // Int. J. Biol. Macromol. 2017. V. 104. P. 97.
193. Zang S., Zhang R., Chen H., Lu Y., Zhou J., Chang X., Qiu G., Wu Z., Yang G. // Mater. Sci. Eng. C. 2015. V. 46. P. 111.
194. Martínez Ávila H., Schwarz S., Feldmann E.M., Mantas A., von Bomhard A., Gatenholm P., Rotter, N. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2014. V. 98. № 17. P. 7423.
195. Yadav V., Sun L., Panilaitis B., Kaplan D.L. // J. Tissue Eng. Regen. Med. 2015. V. 9. № 12. P. E276.
196. Zang S., Zhuo Q., Chang X., Qiu G., Wu Z., Yang G. // Carbohydr. Polym. 2014. V. 104. P. 158.
197. Akaraonye E., Fili, J., Safarikova M., Salih V., Keshavarz T., Knowles J.C., Roy I. // Polym Int. 2016. V. 65. № 7. P. 780.
198. de Olyveira G.M., Basmaji P., Costa L.M.M., Dos Santos M.L., Dos Santos Riccardi C., Guastaldi F.P.S., Scarel-Caminaga R.M., de Oliveira Capote T.S., Pizoni E., Guastaldi A.C. // Mater. Sci. Eng. C. 2017. V. 75. P. 1359.
199. Phogat K., Kanwar S., Nayak D., Mathur N., Ghosh S.B., Bandyopadhyay-Ghosh S. // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. № 23. P. 48789.
200. Huang W., Wang Y., Huang Z., Wang X., Chen L., Zhang Y., Zhang, L. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 48. P. 41076.
201. Zhu C., Li F., Zhou X., Lin L., Zhang T. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2014. V. 102. № 5. P. 1548.
202. Pértile R., Moreira S., Andrade F., Domingues L., Gama M. // Biotechnol. Prog. 2012. V. 28. № 2. P. 526.
203. Kim D., Park S., Jo I., Kim S.M., Kang D.H., Cho S.P., Park J.B., Hong B.H., Yoon M.H. // Small. 2017. V. 13. № 26. P. 1700331.
204. Kuzmenko V., Karabulut E., Pernevik E., Enoksson P., Gatenholm P. // Carbohydr. Polym. 2018. V. 189. P. 22.
205. Picheth G.F., Pirich C.L., Sierakowski M.R., Woehl M.A., Sakakibara C.N., de Souza C.F., Martin A. A., da Silva R., de Freitas R. A. // Int. J. Biol. Macromol. 2017. V. 104. P. 97.
206. Wang J., Gao C., Zhang Y., Wan Y. // Mater. Sci. Eng. C. 2010. V. 30. № 1. P. 214.
207. Tummala G.K., Lopes V.R., Mihranyan A., Ferraz N. // J. Funct. Biomater. 2019. V. 10. № 3. P. 35.
208. Yoshino A., Tabuchi M., Uo M., Tatsumi H., Hideshima K., Kondo, S., Sekine J. // Acta Biomater. 2013. V. 9. № 4. P. 6116.
209. Silvestre A.J., Freire C.S., Neto C.P. // Expert Opin. Drug Delivery. 2014. V. 11. № 7. P. 1113.
210. Mensah A., Chen Y., Christopher N., Wei Q. // Bioeng. 2022. V. 9. № 1. P. 3.
211. Trovatti E., Silva N.H., Duarte I.F., Rosado C.F., Almeida I.F., Costa P., Freire C.S., Silvestre A.J., Neto C. P. // Biomacromolecules. 2011. V. 12. № 11. P. 4162.
212. Nakyp A.M., Cherezova E. N., Karaseva Yu.S., Dauylbek A. A. // Bull. Korkyt Ata Kyzylorda Univ. 2022. V. 63. P. 28.
213. Mohammadali Azadfar, Max R. Graham, P. Michael // J. Compos. Sci. 2019. V. 3. P. 98.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСИЙ АЦИКЛОВИРА С КРАХМАЛОМ И КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

© 2024 г. Т. В. Крюк^а, Т. Н. Попырина^{а, б, *}, Н. А. Романенко^а,
П. Л. Иванов^{а, б}, Н. Б. Свищева^б, Т. А. Аكوпова^б, М. А. Хавпачев^{а, б}

^аИнститут физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,

283048 Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

^бИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

*e-mail: tanjapopyrina@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.04.2024 г.

После доработки 02.05.2024 г.

Принята к публикации 20.05.2024 г.

Получены твердые дисперсии на основе ацикловира и полисахаридов крахмала и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с применением методов механохимии. При совместной механической обработке лекарственного вещества и полимеров в шаровой мельнице, экструдере и в ячейке для импульсного механического воздействия происходит аморфизация ацикловира с последующим равномерным распределением в полимерной матрице. По совокупности данных исследований образцов методами ИК- и УФ-спектроскопии, ДСК и РСА установлено наличие межмолекулярного взаимодействия между полисахаридной матрицей и лекарственным веществом. Полученные материалы можно рассматривать как потенциальную систему для дальнейших исследований твердых лекарственных форм ацикловира с повышенной биодоступностью.

DOI: 10.31857/S2308112024020034, EDN: MZKWZR

ВВЕДЕНИЕ

Ацикловир — противовирусный препарат, обладающий высокой селективностью и низкой токсичностью, входит в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов для медицинского применения [1]. Пероральная биодоступность ацикловира достаточно низкая (10–30%), поэтому требуется введение высоких доз лекарственного вещества с частотой три или четыре раза в день, что приводит к потенциальным системным побочным эффектам, почечной недостаточности или нейротоксичности, а резистентность к лечению повышается [2].

Для улучшения растворимости фармацевтических субстанций применяют различные технологии. Одной из наиболее результативных считается включение лекарственного вещества в полимерные системы доставки лекарств, такие как твердые дисперсии. Эти системы имеют множество

преимуществ, в том числе гомогенное и равномерное распределение небольших количеств малорастворимого лекарственного вещества в твердом состоянии, физическую стабилизацию аморфного лекарственного вещества, повышение его смачиваемости и пористости, уменьшение размера частиц до молекулярных уровней и, следовательно, увеличение скорости растворения [3, 4].

К носителям, которые используются в твердых дисперсиях, предъявляется ряд требований: они должны быть водорастворимыми или набухающими, экономичными, фармакологически инертными, нетоксичными, термостабильными и химически совместимыми с лекарственным веществом [5]. Вместе с правильным выбором носителей ключевым фактором для получения эффективных твердых дисперсий является технология их получения. В частности, известно об успешной разработке твердых дисперсий ацикловира с полиэтиленгликолем, поливинилпирролидоном,

β -циклодекстрином методом испарения растворителя [6–8], с гидроксилпропилметилцеллюлозой — методом гелевого захвата [9]. При этом отчетливо прослеживается тенденция внедрения в разработку систем доставки ацикловира концепции экологически чистого дизайна химических продуктов и процессов.

Разработка новых систем и способов доставки ацикловира на основе технологий “зеленой” химии не теряет своей актуальности. Такие подходы предполагают отказ от использования органических растворителей, увеличение биодоступности препарата, а, следовательно, снижение эффективной терапевтической дозы, и, кроме того, сокращение стадий фармацевтических производств. Для приготовления твердых дисперсий ацикловира с полимерами было предложено соизмельчение компонентов в ступках [8, 10] и шаровых мельницах [11, 12]. Во всех случаях отмечается улучшение биодоступности лекарственного вещества, при этом усиление данного эффекта достигается с ростом интенсивности и продолжительности механического воздействия на смесь реагентов.

После слабого механического воздействия (растирание в ступке) на смеси ацикловира с ПЭГ-6000 (массовое соотношение 1 : 4) и неионогенным полимером Плюроник F-127 (массовое соотношение 1 : 9) растворимость ацикловира увеличивается в 2.8 и 2.3 раза соответственно [8, 10]. Измельчение в аппаратах мельничного типа в большей степени снижает кристалличность лекарственного вещества, улучшает его смачиваемость и межмолекулярное связывание с носителем, что способствует повышению растворимости. Так, при измельчении в вибрационной шаровой мельнице ацикловира с различными гидрофильными полимерами после 30 мин механообработки в раствор переходит ~20% фармацевтической субстанции [12], после 3 ч обработки — до 100% [11]. Можно предположить, что эффективным способом получения твердых дисперсий ацикловира будет комбинированное действие на его смеси с полимерами ударно-сдвиговых деформаций и давления.

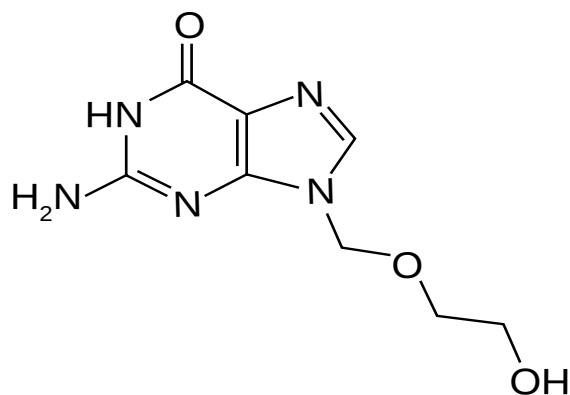
Цель настоящей работы — получение твердых дисперсий ацикловира с крахмалом и натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с применением твердофазных механохимических методов, предполагающих проведение процесса смешения ниже температуры плавления реагентов в отсутствие растворителей и сокращение продолжительности процесса до нескольких минут. Одним из таких способов может служить

реакционная экструзия твердых смесей компонентов при воздействии давления и сдвиговых напряжений. Механическое воздействие в условиях твердофазного синтеза приводит к разрушению межмолекулярных водородных связей, аморфизации структуры полимеров и мономеров [13, 14], тем самым способствуя увеличению реакционной способности их функциональных групп. Выбор полисахаридов в качестве полимерной матрицы обусловлен несколькими факторами. Крахмал является широко доступным природным полимером, а КМЦ — одним из крупнотоннажных продуктов переработки целлюлозы, которая, как и крахмал, относится к важнейшим полимерам, возобновляемым в естественных условиях. Смеси этих полисахаридов могут служить основой для получения экологически безопасных биоразлагаемых материалов с требуемыми физико-химическими и механическими свойствами для использования в системах доставки лекарств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали ацикловир с содержанием основного вещества $\geq 99\%$ и температурой плавления 247.2°C CAS 59277-89-3, (“Sigma-Aldrich”, США), натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (“Ashland”, США) и кукурузный крахмал (“ПромАгроПак”, Россия) без дополнительной очистки. Использовали равное по массе соотношение полимеров во всех экспериментах; содержание ацикловира в смесях составляло 2 мас. % от общей массы полимеров. Структурная формула ацикловира (2-амино-9-((2-гидроксиэтокси)метил)-1,9-дигидро-6Н-пурин-6-он) представлена ниже. (см. схему 1.)



Методы

Механическая обработка смесей твердых реагентов. Механическую обработку смеси крахмал–КМЦ–ацикловир проводили при воздействии давления и сдвиговых напряжений на твердые смеси реагентов с использованием следующего оборудования: опытно-промышленного двухшнекового экструдера ZE-40 ("Berstorff", Германия) с однонаправленным вращением шнеков и контролируемым нагревом зон (диаметр шнеков 40 мм, скорость вращения 60 об./мин, температура в зонах экструдера 50°C, время экструзии порядка 10 мин, масса смеси 510 г); шаровой мельницы "Fritsch Pulverisette 0" (Германия), реактор – нержавеющая сталь, масса шара 0.5 кг, диаметр шара 50 мм, вибрация 3000–3500 об./мин, время обработки 10 мин, масса смеси 0.12 г; ячейки для импульсного механического воздействия, давление реологического взрыва образца 2 ГПа, силу импульса регистрировали с помощью осциллографа "Tektronix MSO2012" (США).

Получение макропористых губчатых материалов. Микропористые губчатые материалы получали таким образом: 20 г экструдированного материала растворяли в 500 мл дистиллированной воды при температуре 85°C при постоянном перемешивании. Полученный вязкий раствор выливали на металлические поддоны, покрытые алюминиевой фольгой, замораживали и сушили под вакуумом в камере для лиофильной сушки ЛФ-06П (Россия).

Физико-химические методы исследования. Порошкообразные образцы перед анализом выдерживали в течение 1 сут. в эксикаторе над P_2O_5 . ИК-спектры записывали на спектрофотометре "TENSOR 27 FT-IR" (Германия) в спектральной области 550–4000 cm^{-1} при разрешении 4 cm^{-1} . Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью пакета программ "Win-IR" версия 4 ("Bio-Rad, Digilab Division"). Калориметрические исследования выполняли на синхронном термоанализаторе "NETZSCH STA 449 F3 Jupiter" (Германия) в алюминиевых тиглях (атмосфера аргона, температурный интервал 20–320°C, скорость нагревания 10°C/мин). Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре "D8 Advance" (Германия) с вращением образца методом съемки "на просвет" в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 10^\circ$ – 50° с фокусирующим германиевым кристаллом-монокроматором на первом пучке (CuK_α –излучение, длина волны $\lambda = 0.1542$ нм).

Спектры поглощения водных растворов измеряли на спектрофотометре "Shimadzu UV 2501 PC"

(Япония) в кварцевой кювете толщиной 1 см в диапазоне $\lambda = 200$ – 350 нм.

Электронно-микроскопические исследования выполняли с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа JSM-5300LV (Япония). Для анализа использовали образцы губчатых материалов размером 1 × 1 см, покрытые 10 нм золота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеры во время механической обработки подвергаются пластической деформации, сопровождающейся накоплением дефектов в кристаллической структуре, что приводит к ее разупорядочению. В частности, при механической обработке крахмала в планетарной шаровой мельнице уменьшается размер зерен и увеличивается содержание аморфной фазы [15], в результате гидратирующие и пастообразующие свойства нативного крахмала изменяются [16]. При этом снижение кристалличности зависит от продолжительности [17] и вида [18] прилагаемого внешнего воздействия. В связи с этим для получения твердых дисперсий были рассмотрены различные механохимические подходы: смесь, состоящую из крахмала, КМЦ и ацикловира подвергали воздействию ударно-сдвиговых нагрузок в шаровой мельнице, непрерывному деформированию под давлением в экструдере и импульсному воздействию в ячейке с использованием наковален Бриджмена при давлении реологического взрыва 2 ГПа.

ИК-спектроскопия

На первом этапе исследования было установлено, что механообработка не приводит к изменению химической структуры ацикловира. В ИК-спектре вещества (рис. 1, спектр 1) присутствуют полосы поглощения в области 3500–3100 cm^{-1} (валентные колебания групп NH первичных и вторичных аминов) и 3080–3030 cm^{-1} (валентные колебания групп СН ароматического кольца), полосы при 2687, 1691, 1647, 1045 cm^{-1} относятся к колебаниям связей C–H, C=O, N–H, C–O–C соответственно [6, 19]. Полосы OH-группы были обнаружены при 1541 и 1574 cm^{-1} , СН-группы ацикловира (деформационные) – при 1344 cm^{-1} [20]. После обработки ацикловира в шаровой мельнице контур ИК-спектра полностью сохраняется; незначительные изменения в области 3500–3000 cm^{-1} могут быть связаны с таутомерией в бензольном кольце ацикловира [21].

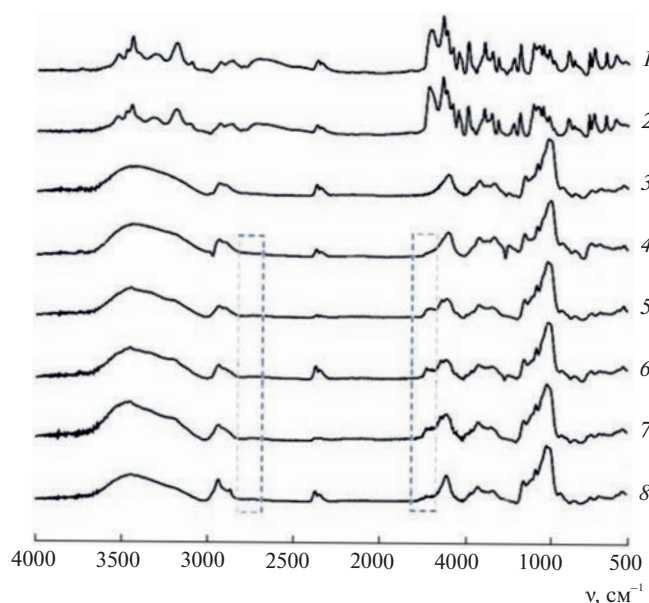


Рис. 1. ИК-спектры ацикловира до (1) и после механообработки в шаровой мельнице (2), смеси крахмал–КМЦ (3), смеси крахмал–КМЦ–ацикловир до (4) и после механообработки в экструдере (5), шаровой мельнице (6), реологического взрыва (7), а также губки из экструдата (8). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ИК-спектр смеси крахмал–КМЦ (рис. 1, спектр 3) содержит характеристические полосы поглощения основной цепи полисахаридов, такие как широкая полоса валентных колебаний гидроксильных групп, включенных во внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи, симметричные и асимметричные валентные колебания метиленовых групп ($2880\text{--}2930\text{ см}^{-1}$), сопровождаемые деформационными колебаниями в области $1430\text{--}1420\text{ см}^{-1}$, а также валентными колебаниями связей $\text{C}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$ кольца и гликозидных групп в области $1150\text{--}1070\text{ см}^{-1}$ [22]; полоса поглощения при 1585 см^{-1} принадлежит карбонильной группе сложноэфирной связи, включенной во внутримолекулярную водородную связь. В ИК-спектре физической смеси крахмал–КМЦ–ацикловир (рис. 1, спектр 4) полосы поглощения, принадлежащие ацикловиру, не выражены, что обусловлено малой концентрацией лекарственного вещества. Исключение составляет изменение соотношения интенсивностей поглощения метиленовых групп за счет наложения низкочастотной полосы валентных колебаний CH -групп ацикловира и высокочастотное плечо к полосе поглощения карбонила сложноэфирной связи КМЦ, соответствующее поглощению групп $\text{C}=\text{O}$ ацикловира. После механического воздействия

в ИК-спектрах смеси наблюдали ряд изменений, связанных с перераспределением водородных связей. В частности, в спектрах продуктов присутствуют широкие комплексные полосы в областях $1705\text{--}1590\text{ см}^{-1}$ и $2770\text{--}2720\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, спектры 5–8), а также комбинированная полоса валентных колебаний групп NH при $3100\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, отсутствующие в спектре физической смеси компонентов. Наблюдаемые изменения свидетельствуют о комплексообразовании между гидроксильными и карбоксилатными группами полисахаридов и группами NH ацикловира [23]. Также в спектрах продуктов присутствуют полосы амидной связи (1650 и 1550 см^{-1} (Амид I и Амид II соответственно)), что может свидетельствовать о наличии ковалентного связывания ацикловира при взаимодействии с карбоксильными группами КМЦ после механообработки (рис. 1, спектр 5). Процессы, происходящие при реакционном смешении компонентов в экструдере, представляли наибольший интерес из-за простоты и возможности быстрого перехода к технологическим решениям, поэтому свойства экструдированного образца изучали в ходе дальнейших исследований.

Рентгеноструктурный анализ

Из литературных данных известно, что ацикловир может находиться в различных кристаллических формах, обозначаемых как формы I, II, III, IV, V и VI. По данным РСА (рис. 2, кривая 1), для исследуемого образца ацикловира наиболее интенсивные кристаллические пики проявляются при значениях $2\theta = 10.49^\circ$, 23.85° , 26.13° и 29.26° , что соответствует пикам полиморфной модификации V [19]. Дифрактограмма физической смеси полисахаридов с лекарственным веществом (рис. 2, кривая 2) демонстрирует наложение аморфного гало полимеров-носителей и основных рефлексов кристаллической структуры ацикловира при сохранении неизменности их положения, что соответствует низкой концентрации лекарственного вещества в составе полимерной матрицы.

На дифрактограмме смеси компонентов после обработки в экструдере (рис. 2, кривая 3) присутствуют более широкие и менее интенсивные рефлексы ацикловира, что указывает на взаимодействие между компонентами, приводящее к снижению степени их кристалличности либо уменьшению размера кристаллитов лекарственного вещества [24, 25]. Интенсивность рефлексов, относящихся к кристаллической форме ацикловира, в экструдате намного меньше по сравнению с интенсивностью

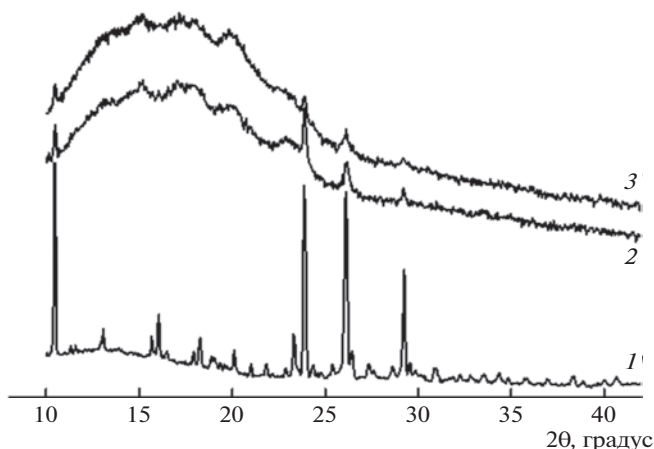


Рис. 2. Дифрактограммы ацикловира (1), смеси крахмал–КМЦ–ацикловир до (2) и после (3) обработки в экструдере.

рефлексов исходного лекарственного вещества, т.е. большая часть лекарственного вещества перешла в аморфное состояние, а кристаллическая структура лекарственного вещества в целом стала более дефектной. Новых рефлексов ацикловира не наблюдали, что свидетельствует об отсутствии полиморфных переходов. Этот результат можно объяснить использованием гидрофильного носителя, который стабилизирует лекарственное вещество, избегая фазовых переходов, как это наблюдали авторы [11] для ацикловира после обработки в шаровой мельнице. Результаты РСА позволяют предположить, что часть лекарственного вещества, перешедшая

в аморфную форму, молекулярно диспергирована внутри полимерной матрицы [26].

Термический анализ

На рис. 3 представлены термограммы исходного ацикловира и в смеси после обработки в экструдере.

Данные ДСК ацикловира соответствуют поведению при нагревании его полиморфной модификации V [21]: в интервале температур 108–144°C происходит переход гидратированной формы в безводную [27], в области 183–203°C – переход нестабильной низкотемпературной формы в стабильную высокотемпературную [28], при 247.2°C – плавление с последующим разложением. На термограммах экструдированного материала имеется широкий эндотермический пик (изменение энтальпии –98.1 Дж/г) с максимумом при 130.8°C, соответствующий удалению сильносвязанной воды из образца [29], и экзотермический пик (изменение энтальпии 168.6 Дж/г) с максимумом при 291.8°C. Наблюдаемым тепловым эффектам сопутствует потеря массы образцом в количестве 6.9 и 38.1%, соответственно. Экзотермический эффект, вероятно, обусловлен распадом перекисей, образующихся в полисахаридной матрице при механической обработке. Это предположение косвенно подтверждается тем фактом, что термическое разложение окисленного крахмала, сопровождающееся выделением тепла и резким падением массы, согласно литературным данным, наблюдали в области 180–300°C [30]. Тепловые эффекты, соответствующие плавлению кристаллической фазы ацикловира, на термограмме экструдированной смеси не обнаруживаются, что

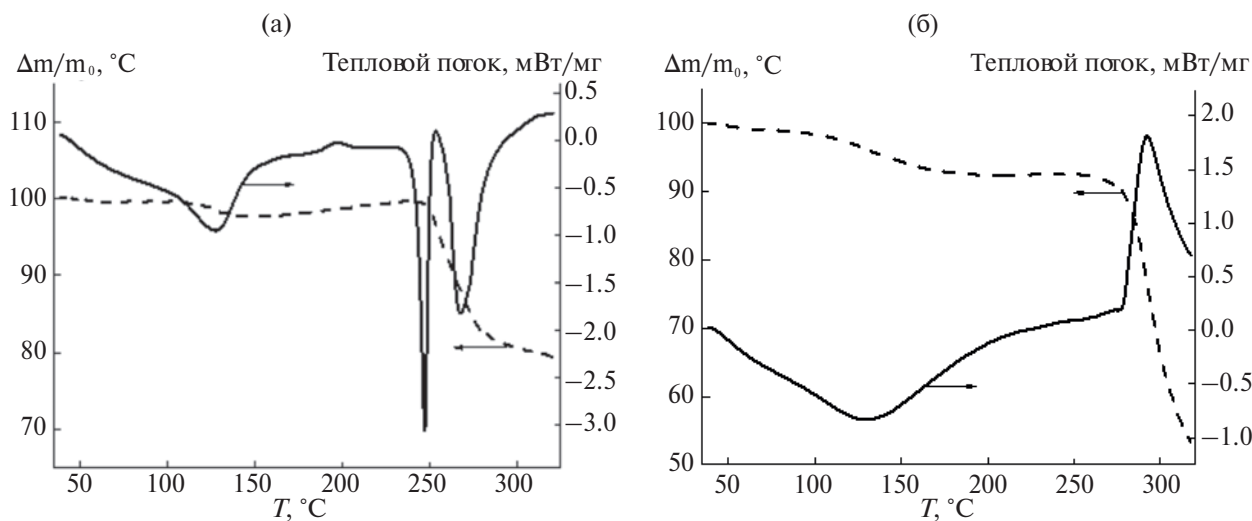


Рис. 3. Кривые ДСК и ТГА для ацикловира (а) и смеси крахмал–КМЦ–ацикловир после механообработки в экструдере (б).

подтверждает его молекулярное диспергирование в структуре полимерной матрицы [31].

УФ-спектроскопия

Результаты УФ-спектроскопии свидетельствуют об отсутствии химического взаимодействия между ацикловиром и полисахаридами в полученной твердой дисперсии: в спектре поглощения его водного раствора имеется полоса поглощения Гауссовой формы с максимумом при 251 нм и плечо около 270 нм, т.е. полностью повторяется форма УФ-спектра ацикловира [32], который выделяется из матрицы. Таким образом, полученные результаты подтверждают наличие межмолекулярного взаимодействия между ацикловиром и полимерами, что позволяет повысить растворимость лекарства в гидрофильном носителе и ингибировать кристаллизацию лекарственного вещества из аморфного твердого раствора [11].

Электронная микроскопия

Губка, приготовленная из экструдата, представляет собой неоднородную пористую структуру с большим количеством полостей, с прочной взаимосвязью между слоями (рис. 4а); присутствуют как крупные поры размерами до 50 мкм, так и поры с размерами более 500 мкм (рис. 4б).

Такая архитектура губки может быть полезна для приложений тканевой инженерии [33]. Поверхность губки шероховатая с большим количеством морщинистых текстур, кристаллы ацикловира не визуализируются (рис. 4в). Это подтверждает предположение, что полисахариды и ацикловир включены в межмолекулярные водородные связи [34] и лекарственное вещество диспергировано в полимерном носителе на молекулярном уровне. ИК-спектр губки (рис. 1, спектр δ) в целом повторяет контур спектра соответствующей порошкообразной смеси, при этом

изменения в области 2770–2720 см^{-1} , ответственные за внутримолекулярную Н-связь NH^+ [23], выражены более сильно.

Полимерная губка при погружении ее в дистиллированную воду при комнатной температуре быстро растворяется. Было проведено сопоставление концентрации лекарственного вещества в водных растворах, полученных при растворении образцов губки, отобранных из различных ее мест ($N = 4$). Установлено, что разброс значений концентрации ацикловира находится в диапазоне 1–16%, что подтверждает утверждение о равномерном распределении ацикловира в полимерном носителе.

Таким образом, полученная методом реакционной экструзии твердая дисперсия характеризуется равномерностью распределения ацикловира в полимерной матрице, и, можно ожидать, повышенной биодоступностью лекарственного вещества. К преимуществам предложенного метода получения лекарственных форм относится также возможность введения существенно больших количеств терапевтических агентов в полимерные матрицы по сравнению с равновесной сорбцией из раствора за счет образования большого количества активных для сорбции мест в структуре полимера-носителя при его механической активации [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показана возможность применения механохимических технологий для получения твердых дисперсий малорастворимого лекарственного вещества ацикловира с кукурузным крахмалом и натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы. Показано, что при совместной обработке полисахаридов и лекарственного вещества в условиях сдвиговых деформаций происходит снижение кристалличности лекарственного

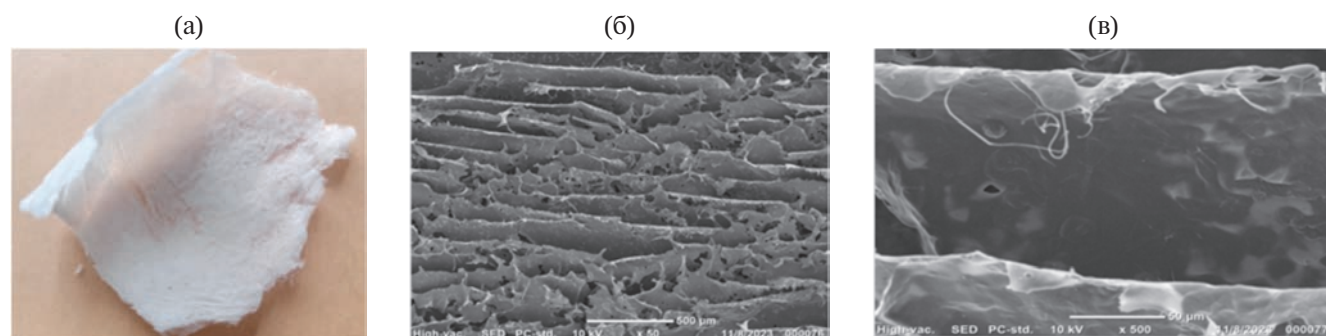


Рис. 4. Внешний вид губки, полученной из экструдированного материала (а) и микрофотографии (СЭМ) ее наружной поверхности (б, в).

вещества и равномерное диспергирование в структуре полимерной матрицы с образованием межмолекулярных комплексов с водородными связями. Взаимодействие компонентов изученной системы происходит при различных видах механического воздействия: экструзия, сдвиг/удар, реологический взрыв. Как результат такого взаимодействия можно предположить повышение биодоступности фармацевтической субстанции за счет увеличения ее растворимости в нейтральных водных средах.

Полученные в работе результаты свидетельствуют о возможности использования смеси крахмала и КМЦ в качестве твердого дисперсионного носителя/наполнителя для улучшения биофармацевтических свойств ацикловира и аналогичных препаратов с низкими характеристиками растворимости/проницаемости. Перспективным продолжением исследования является получение методами механохимии системы, в которой ацикловир будет находиться в полимерном носителе частично связанным ковалентно, что обеспечит его пролонгированное высвобождение из матрицы, а также изучение широкого ранга концентраций лекарственного вещества в матрице-носителе.

Авторы благодарят А.И. Александрова (Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук) за помощь в проведении экспериментов по импульсному механическому воздействию на образцы.

Исследования методами ИК-спектроскопии, ДСК и ТГА соединений, синтезированных в данной работе, выполнены на оборудовании в Центре коллективного пользования «Центр исследований полимеров» Института синтетических полимерных материалов Российской академии наук при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FFSM-2024-0002).

Работа по синтезу твердых дисперсий компонентов, получению и исследованию материалов на их основе выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (бюджетная тема FRES-2024-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. WHO Model List of Essential Medicines – 23rd list / Available: <https://www.who.int/publications/i/item/WHO-MHP-HPS-EML-2023.02> [Accessed 9 Jan 2024].
2. Ponte M.P., Bianco M., Longhi M., Aloisio C. // J. Mol. Liq. 2022. V. 348. P. 118408.
3. Schittny A., Huwylar J., Puchkov M. // Drug Deliv. 2020. V. 27. № 1. P. 110.
4. Butar-Butar M.E.T., Wathoni N., Ratih H., Wardhana Y.W. // Int. J. Pharm. Sci. Res. 2023. V. 10. № 1. P. 3.
5. Tekade A.R., Yadav J.N. // Adv. Pharmaceut. Bull. 2020. V. 10. № 3. P. 359.
6. Tomar V., Garud N., Kannoja P., Garud A., Jain N., Singh N. // Pharm. Lett. 2010. V. 2. P. 341.
7. Nalla A.A., Chinnala K.M. // Int. J. Pharmaceut. Res. 2017. V. 9. P. 45.
8. Anjali K., Sunil K.P., Bhawna S. // Am. J. PharmTech Res. 2011. V. 1. № 3. P. 179.
9. Mahmood A., Ahmad M., Sarfraz R.M., Minhas M.U., Yaqoob A. // Acta Polym. Pharm. 2016. V. 73. № 5. P. 1311.
10. Karolewicz B., Nartowski K., Pluta J., Górniak A. // Acta Pharm. 2016. V. 66. P. 119.
11. Nart V., França M.T., Anzilago D., Riekes M.K., Kratz J.M., Campos C.E.M., Simões C.M.O., Stulzer H.K. // Mater. Sci. Eng. C. 2015. V. 53. P. 229.
12. Жулякова Е.Т., Баскакова А.В., Новикова М.Ю. // Фундаментальные исследования. 2013. № 6. С. 646.
13. Rogovina S.Z., Akopova T.A., Vikhoreva G.A., Gorbacheva I.N., Zharov A.A., Zelenetskii A.N. // Polymer Science A. 2000. V. 42. № 1. P. 5.
14. Zelenetskii A.N., Akopova T.A., Kildeeva N.R., Vikhoreva G.A., Obolonkova E.S., Zharov A.A. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2003. V. 52. № 9. P. 2073.
15. Dome K., Podgorbunski E., Bychkov A., Lomovsky O. // Polymers. 2020. V. 12. № 3. P. 641.
16. González L.C., Loubes M.A., Tolaba M.P. // Food Hydrocoll. 2018. V. 82. P. 155.
17. He S., Qin Y., Walid E., Li L., Cui J., Ma Y. // Biotechnol. Rep. 2014. V. 3. P. 54.
18. Yu S., Wu Y., Li Z., Wang C., Zhang D., Wang L. // Front Nutr. 2023. V. 10. P. 1117385.
19. Lutker K.M., Quiñones R., Xu J., Ramamoorthy A., Matzger A.J. // J. Pharm. Sci. 2011. V. 100. № 3. P. 949.
20. Nugrahani I., Musaddah M. // Int. J. Appl. Pharm. 2016. V. 8. № 3. P. 43.
21. Alvarez-Ros M.C., Palafox M.A. // Pharmaceuticals. 2014. V. 7. № 6. P. 695.
22. Hong T., Yin J., Nie S.-P., Xie M.-Y. // Food Chem. X. 2021. V. 12. P. 100168.
23. Garand E., Kamrath M.Z., Jordan P.A., Wolk A.B., Leavitt C.M., McCoy A.B., Miller S.J., Johnson M.A. // Science. 2012. V. 335. № 6069. P. 694.
24. Zhang P., Shadambikar G., Almutairi M., Bandari S., Repka M.A. // J. Drug Deliv. Sci. Technol. 2020. V. 60. P. 102002.
25. Mogilevskaya E.L., Akopova T.A., Zelenetskii A.N., Ozerin A.N. // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 2. P. 116.
26. Malik N.S., Ahmad M., Alqahtani M.S., Mahmood A., Barkat K., Khan M.T., Tulain U.R., Rashid A. // Drug Deliv. 2021. V. 28. № 1. P. 1093.

27. *Sohn Y.T., Kim H.S.* // Arch. Pharm. Res. 2008. V. 31. № 2. P. 231.
28. *Kristl A., Srčič S., Vrečer F., Šuštar B., Vojnovic D.* // Int. J. Pharm. 1996. V. 139. P. 231.
29. *Zhorin V.A., Kiselev M.R.* // High Energy Chem. 2020. V. 54. № 4. P. 263.
30. *Aseeva R.M., Sakharov P.A. Sakharov A.M.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2009. V. 3. № 5. P. 844.
31. *Lembo D., Swaminathan S., Donalisio M., Civra A., Pastero L., Aquilano D., Vavia P., Trotta F., Cavalli R.* // Int. J. Pharm. 2013. V. 443. P. 262.
32. *Clarke's Analysis of Drugs and Poisons in Pharmaceuticals, Body Fluids and Postmortem Material* / Ed. by A. C. Moffat, M. D. Osselton, B. Widdop, J. Watts. London-Gurnee: Pharmaceutical Press, 2011.
33. *Chashchin I.S., Rubina M.S., Arkharova N.A., Pigaleva M.A.* // Polymer Science A. 2021. V. 63. № 6. P. 749.
34. *Chen J., Lv L., Li Y., Ren X., Luo H., Gao Y., Yan H., Li Y., Qu Y., Yang L., Li X.J., Zeng R.* // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 130. P. 827.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ТВЕРДОФАЗНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В *N*-МЕТИЛМОРФОЛИН-*N*-ОКСИДЕ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ХОДЕ ФОРМОВАНИЯ ВОЛОКОН

© 2024 г. Л. К. Голова^{а,*}, Г. Н. Бондаренко^а, И. С. Макаров^а
К. В. Зуев^а, В. Г. Куличихин^а

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

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

Поступила в редакцию 28.03.2024 г.

После доработки 19.04.2024 г.

Принята к публикации 06.05.2024 г.

Разработанный академиком Н.С. Ениколоповым метод механохимической твердофазной модификации полимеров в условиях интенсивной деформации позволил решить одну из важнейших проблем переработки целлюлозы, а именно ее растворение. В результате разработан новый процесс твердофазного растворения целлюлозы в *N*-метилморфолин-*N*-оксиде, получены высококонцентрированные растворы целлюлозы и ряда синтетических полимеров, а также смешанные растворы на их основе в широком интервале концентраций. Впервые установлено, что высококонцентрированная по целлюлозе фаза (до 45%), образованная в процессе фазового распада в присутствии осадителя переходит в неравновесное мезофазное состояние колончатого типа. Введение в растворы целлюлозы в *N*-метилморфолин-*N*-оксиде синтетических полимеров, образующих кристаллосольваты с *N*-метилморфолин-*N*-оксидом, но не вступающих во взаимодействие с целлюлозой, превращают процесс формирования колончатой мезофазы в равновесный. Полученные смешанные волокна имеют высокие прочностные и деформационные свойства. Установлены механизмы взаимодействия полимеров различной природы с *N*-метилморфолин-*N*-оксидом, а также между целлюлозой и другими полимерами с *N*-метилморфолин-*N*-оксидом на различных стадиях получения смешанных композиций от стадии твердофазной активации при деформации сдвига до перехода в текучее состояние и формирования волокон и пленок. Проведенные исследования позволили обозначить пути направленного регулирования структуры и свойств целлюлозы и получения композиций на ее основе.

DOI: 10.31857/S2308112024020045, EDN: MZDWYW

ВВЕДЕНИЕ

Разработанное выдающимся ученым Николаем Сергеевичем Ениколоповым новое направление полимерной химии — твердофазная механохимическая активация в сдвиговом поле [1–5] послужило импульсом к развитию работ по возможности его применения к решению задач, трудно осуществимых с использованием классических подходов. Так, среди множества проблем, связанных с переводом в раствор полимеров различной природы, особое место занимает целлюлоза, растворение которой в силу ее структурных особенностей является весьма сложной задачей. Регулярность строения макромолекул целлюлозы, наличие плотной системы Н-связей

и относительно высокая жесткость цепи (сегмент Куна оценивается приблизительно в 75 Å) резко ограничивает круг потенциальных растворителей целлюлозы. Целлюлоза разлагается до начала плавления, поэтому растворение является единственным путем получения на ее основе формовочных изделий — волокон и пленок и т.д.

До недавнего времени основным способом растворения целлюлозы был экологически опасный вязкозный процесс, сопровождающийся выделением токсичных продуктов — сероуглерода и сероводорода, а также солей тяжелых металлов. Появление в 70-е годы XX в. нового, экологически чистого, прямого растворителя целлюлозы — *N*-метилморфолин-*N*-оксида

(ММО) было подобно взрыву, позволившему в промышленном масштабе разработать экологически чистый ММО-процесс получения нового гидратцеллюлозного волокна Лиоцелл, реальной альтернативы вязкому процессу [6–10]. Новый процесс потребовал таких финансовых затрат на его разработку и капитальных вложений в промышленную реализацию, что и на сегодняшний день стоимость этого волокна явно завышена. Во многом это обусловлено энергозатратами при получении прядильных растворов, включающими расходы электроэнергии на выпарку воды из предварительно полученной пульпы целлюлозы в 50%-ном водном растворе ММО. Такое “обезвоживание” необходимо для растворения целлюлозы, ибо растворителем является только моногидрат ММО, содержащий 13.3% воды, причем при меньшем содержании воды эффективность растворения увеличивается, но пределом является точка плавления бинарного растворителя, которая не должна превышать разумных температур: 76°C для моногидрата и 120–130°C для ММО с 8–10% воды.

В классических работах Н.С. Ениколопова показано, что в момент воздействия деформации сдвига в твердых телах протекают химические реакции со скоростью, на 3–8 порядков выше, чем в жидкой фазе [1, 11]. Основная механохимическая идея твердофазных реакций предусматривает смешение, измельчение, активацию твердой фазы и собственно механохимические превращения.

В результате интенсивного механического воздействия происходит измельчение и аморфизация смесевой полимерной системы с образованием *in situ* межфазных поверхностей, обладающих высокой активностью, необходимой для протекания физико-химических превращений [12]. Предельно достигаемая степень измельчения тем выше, чем больше энергонапряженность измельчающего агрегата и чем ниже прочность и пластичность частиц. Для класса шаровых мельниц она тем выше, чем больше диаметр барабана и масса шаров.

Важно, что идеология твердофазных реакций получила продолжение не только для инициирования ковалентного взаимодействия между компонентами, но и для растворения столь популярной целлюлозы в ММО. Уже в 90-е годы XX в. проведено диспергирование и активация смеси порошков целлюлозы и ММО в широком диапазоне концентраций вплоть до 50%-ного содержания полимера при различных временах обработки в различных шаровых мельницах. Контролирование глубины механохимической активации температурой перехода системы при нагревании в гомогенное текучее состояние позволило определить режимы наибольшей эффективности твердофазного взаимодействия целлюлозы с ММО и впервые получить сверхконцентрированные растворы [13–16].

В результате проведенных исследований был установлен механизм твердофазного механо-

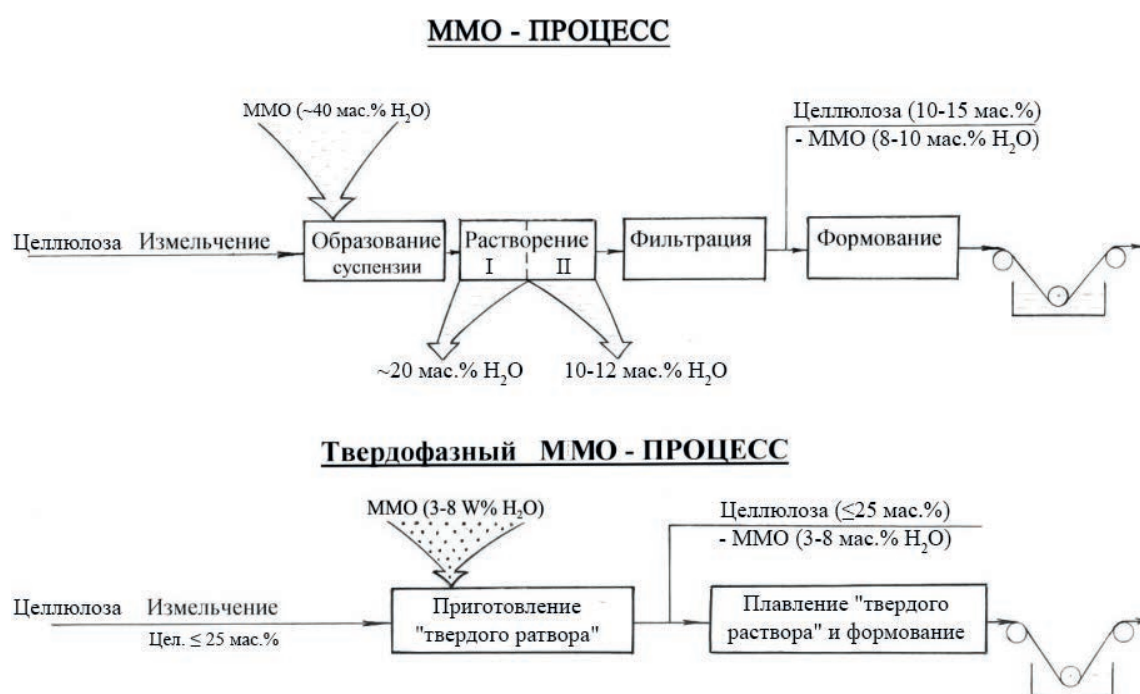


Схема 1.

химического растворения целлюлозы в ММО и создана технологическая схема оригинального твердофазного ММО-процесса получения новых волокон, которым присвоен товарный знак Орцел [10]. Твердофазный способ получения прядильных растворов целлюлозы имеет явные преимущества перед традиционным ММО-процессом, в первую очередь за счет меньшего количества стадий и более высокой концентрации получаемого прядильного раствора. Перевод в текучее состояние системы осуществляется нагреванием активированного твердофазного предраствора до температуры плавления растворителя. Здесь представлены принципиальные схемы традиционного-ММО и твердофазного-ММО процессов (см. схему 1).

Высокую эффективность взаимодействия ММО с группами ОН целлюлозы обеспечивает наличие в молекуле ММО семиполярной донорной связи $N \rightarrow O$ с двумя неподеленными электронными парами на атоме кислорода, способными взаимодействовать с двумя протонсодержащими группами. ММО существует в трех термодинамически равновесных кристаллогидратных формах [17, 18]. На рис. 1 представлена двухкомпонентная диаграмма системы ММО– H_2O с тремя термодинамически равновесными кристаллогидратными формами ММО: 2,5-гидратная форма (II), содержащая 28% воды и имеющая $T_{пл} = 38^\circ C$, способна вызывать только набухание целлюлозы, моногидратная (I) с содержанием воды 13.3% и $T_{пл} = 76^\circ C$ (МГ ММО) и безводная с $T_{пл} \sim 182^\circ C$.

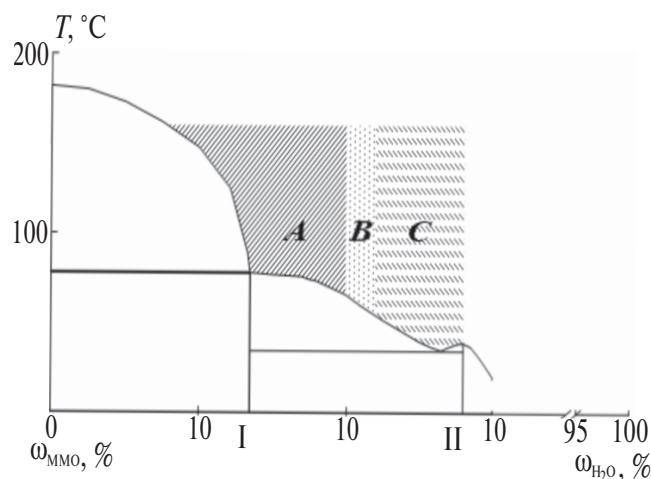


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ММО– H_2O , демонстрирующая стадии растворения (A), необратимого (B) и обратимого (C) набухания целлюлозы в ММО. II – 2,5-гидрат ММО, I – моногидрат ММО [18, 19]. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Наиболее широко используется моногидратная форма ММО, сочетающая достаточно высокую растворяющую способность со сравнительно низкой температурой плавления. В моногидрате ММО можно получить растворы, содержащие до 15% целлюлозы. Дальнейшее уменьшение содержания воды в ММО приводит к повышению растворяющей способности и сопровождается увеличением температуры плавления вплоть до безводного ММО ($T_{пл}$ ангидрида ММО равна $182^\circ C$). Однако реализовать высокую реакционную активность безводного ММО не представляется возможным ввиду близости температуры плавления к температуре активной термической деструкции.

Термодинамическая активность ММО как высокополярного донорного растворителя определяется его составом. Для более полной реализации высокой растворяющей способности ММО стерически объемные молекулы растворителя должны иметь возможность проникновения в упорядоченные области целлюлозы. Если в традиционном ММО-процессе эта проблема решается введением дополнительных стадий предварительной обработки целлюлозы водным, разбавленным раствором растворителя и последующей энергоемкой, требующей создания специального оборудования, стадии удаления избытка воды при постоянном контроле состава системы (см. схему 1), то в твердофазном ММО-процессе – одностадийной механохимической активацией.

Высокая эффективность твердофазного взаимодействия ММО с целлюлозой дала импульс к расширению работ в этом направлении. Использование методологии твердофазной механоактивации позволило перевести в растворы в ММО такие гидрофобные синтетические полимеры как жесткоцепные термотропные жидкокристаллические алкилен-ароматические сополиэфиры и промышленные полимеры – ароматические и алифатические полиамиды, сегментированные полиуретаны и различные сополимеры на основе акрилонитрила. Исследованы механизмы взаимодействий исследуемых полимеров с ММО в процессе активации, свойства и структура растворов и полученных волокон [20–23].

В настоящее время для получения новых материалов с планируемыми свойствами широко используются не индивидуальные полимеры, а их смеси. В этой связи весьма перспективным кажется создание смесевых систем на основе целлюлозы и сополимеров ПАН, в частности благодаря тому обстоятельству, что оба полимера являются не только источниками шерстеподобных и хлопкоподобных материалов, что важно

в текстильной промышленности, но и прекурсорами углеродных волокон различного ассортимента. Углеродные волокна из ПАН характеризуются высокими значениями углеродного остатка (до 50%) и высокими механическими характеристиками, позволяющими использовать их в качестве армирующих компонентов композиционных материалов. В то же время углеродные волокна из целлюлозы при более низких значениях коксового остатка (порядка 15–20%) и умеренных механических характеристиках благодаря низкой теплопроводности совершенно незаменимы как теплозащитные материалы. Можно полагать, что сочетание в одном прекурсорном волокне целлюлозы и ПАН может иметь синергетический эффект в случае углеродных волокон, т.е. повышение прочности по сравнению с целлюлозным углеродными волокнами и снижение теплопроводности по сравнению с углеродными волокнами из ПАН. При очевидной важности и актуальности проблемы ее решение ввиду отсутствия общего растворителя и энергоемкой стадии перемешивания долгое время не получало развития и стало возможным благодаря разработке методологии твердофазного механохимического сорастворения целлюлозы и ПАН в ММО. Установлены механизмы взаимодействия между сополимерами ПАН различной природы и ММО, а также между целлюлозой и сополимерами ПАН и ММО на различных стадиях получения смесевых композиций: от твердофазной до перехода в текучее состояния и формования.

В этой связи представляется своевременным провести системный обзор-анализ проведенных исследований с целью выявления общих закономерностей физико-химических взаимодействий в процессе твердофазного растворения полимеров при деформации сдвига в ММО, определяющих свойства и структуру текучих растворов

и волокон, полученных на их основе, и обозначить пути направленного создания новых полимерных композиций с требуемым комплексом свойств.

ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ММО ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СДВИГОВОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Согласно основным положениям механохимии, высокая эффективность твердофазной активации целлюлозы под влиянием ММО может быть обусловлена воздействием на макрокинетические факторы процесса растворения: доступностью любых ее участков к взаимодействию с растворителем, проникающим при столь интенсивном диспергировании в самые малодоступные межфибриллярные пространства, и взаимодействием на молекулярном уровне.

Исследования влияния степени дисперсности целлюлозы на эффективность реакций твердофазного взаимодействия с ММО позволили установить, что размер частиц порошковой целлюлозы не должен превышать 250 мкм, а степень аморфизации — не более 10%. Для установления природы наблюдаемой высокой реакционной способности смесей целлюлозы с ММО, подвергнутых твердофазной активации, был проведен комплекс сравнительных физико-химических исследований исходных реагентов, смесей целлюлозы и ММО, подвергнутых воздействию деформации сдвига и давления и механических смесей того же состава, обработанных отдельно в тех же режимах, а затем гомогенизированных.

Результаты изучения взаимодействия с водой различных смесей, содержащих от 3 до 25% целлюлозы, полученные в адиабатическом

Таблица 1. Энтальпия взаимодействия системы целлюлоза—ММО с водой

Содержание целлюлозы, %	$-H_1$ механич. смесь, Дж/г	$-H_2$ активированная смесь, Дж/г	$H_1 - H_2$
3	6392	6175	219
5	3841	3620	221
10	1878	1656	222
20	1003	783	220
25	691	468	223

калориметре (табл. 1), позволили выявить общую для обеих систем тенденцию увеличения теплового эффекта при взаимодействии исследуемых смесей с водой с уменьшением концентрации целлюлозы в смесях, обусловленную, вероятно, разницей теплот взаимодействия с водой ММО и целлюлозы [24].

Однако, несмотря на то, что значения энтальпий взаимодействия с водой механических смесей значительно выше, чем в случае активированных смесей с водой, разность энтальпий практически постоянна и равна 222 Дж/г, практически совпадая с энтальпией растворения целлюлозы в расплаве ММО, равной 224 Дж/г, и при непосредственном контакте твердой целлюлозы с расплавом ММО. Безусловно, полученные значения имеют определенные погрешности, однако они достаточно убедительно свидетельствуют о близкой природе взаимодействий, протекающих между целлюлозой и ММО в твердой фазе и при непосредственном контакте твердой целлюлозы с расплавом ММО, но при более низкой температуре (около 300 К), практически равной плавлению активированной твердой системы. Твердая фаза в механохимических процессах рассматривается как среда, в которой протекают физико-химические процессы. При деформационном перемешивании смеси порошков целлюлоза и ММО происходит образование межфазной границы, где атомы вступают в контакт друг с другом и проникают через межфазную границу с последующим растворением в объеме второго компонента со скоростью, в 3–4 раза превышающей скорость высокотемпературного растворения в жидкой фазе.

Для расшифровки молекулярного механизма взаимодействия молекул ММО с макромолекулами целлюлозы были использованы самые разные подходы. Так, проведенные в совместной работе с Т.И. Борисовой [25] исследования активированной системы целлюлоза–ММО диэлектрическим методом позволили установить, что первой стадией является внедрение молекул ММО между кристаллографическими плоскостями (101) целлюлозы, причем связь $N \rightarrow O^8$ молекул ММО оказывается относительно первичных гидроксильных целлюлозы C^6-OH , причем на расстоянии меньше 3 Å, доступном для образования водородных связей. В молекулах моногидрата ММО семиполярная $N \rightarrow O$ связь имеет высокую электронодонорность, что и приводит к разрыву межмолекулярных связей в целлюлозе $OH^6-OH^{3'}$ и образованию связей между

OH^6O^8 и $OH^{3'}O^8$ в системе целлюлоза–ММО. При разрыве межмолекулярных водородных связей увеличивается вероятность взаимодействия молекул ММО с гидроксильными группами, связанными внутримолекулярными водородными связями $OH^{2'}-OH^6$ и $O^5-OH^{3'}$. Глубокая степень сольватации меж- и внутримолекулярных водородных связей целлюлозы неизбежно приводит к переводу макромолекул целлюлозы в раствор.

Несмотря на то, что взаимодействие гидроксильных групп целлюлозы с донорным растворителем ММО имеет не химическую, а электронодонорно-акцепторную природу [5, 6], была предпринята попытка выделения, образующегося Н-комплекса методом сублимации несвязанного ММО под вакуумом и исследования доведенного до постоянного веса образца методами РСА и ИК-спектроскопии. Сравнительный анализ рентгенограмм и участка спектров, выделенного Н-комплекса и отдельных компонентов этой системы, показал отсутствие их аддитивности, что можно рассматривать как прямое подтверждение реакции твердофазного комплексообразования, протекающего в условиях одновременного всестороннего давления, сдвига и вынужденного пластического течения между целлюлозой и ММО, и образования твердых предрстворов.

Особое внимание обращает на себя факт снижения температуры плавления и соответственно растворения смесей, подвергнутых твердофазной активации, по сравнению с температурой плавления используемого ММО, возрастающий с увеличением содержания целлюлозы в смеси. Выявленные зависимости находятся в соответствии с данными работ [18, 26, 27] с той лишь разницей, что в данном случае температурная депрессия выражена более ярко. Так, если в случае моногидрата ММО увеличение содержания целлюлозы от 3 до 15% приводит к снижению температуры плавления раствора на 2–6°C, как показано в работе [2], и на 6–13°C согласно данным, полученным в работе [26], то активированные смеси на основе ММО с $T_{пл.} = 170$ и 150°C, содержащие 30% целлюлозы, плавятся с образованием раствора при 130°C, т.е. температурная депрессия составляет 40 и 20°C соответственно.

Выявленный факт депрессии температуры плавления с увеличением содержания целлюлозы обусловлен взаимодействием сокомпонентов системы на молекулярном уровне. Применяя для оценки этого взаимодействия соотношение Флори–Хаггинса, в работе [18] был определен параметр взаимодействия Флори–Хаггинса χ ,

являющийся количественной мерой взаимодействия полимер–растворитель, который, как оказалось, имеет нетрадиционно высокое отрицательное значение, равное -3 . Как правило, отрицательные значения χ для различных полимерных систем не превышают или незначительно превышают -1 . Дальнейшие исследования по уточнению этого параметра привели к еще большей аномалии значений χ , практически на порядок превышающие определенные ранее отрицательные значения [26, 27]. Полученные аномально низкие значения χ , вероятно, являются следствием того, что использование классической теории Флори–Хаггинса для системы целлюлоза–ММО недостаточно корректно, так как особенности исследуемой системы – высокая полярность как целлюлозы, так и ММО, а также твердофазное комплексообразование, требуют учета дополнительных факторов.

Возможность образования в процессе механофизической активации целлюлозы ММО твердых Н-комплексов (сольватов), с $T_{пл.}$ на $30\text{--}50^\circ\text{C}$ ниже температуры плавления исходного ММО, позволяет использовать наиболее реакционноспособные высокоплавкие гидратные формы ММО и получать растворы, содержащие до 50% целлюлозы. Получение сверхконцентрированных растворов дало возможность вплотную подойти к проблеме, которую и по сегодняшний день нельзя считать решенной, а именно: существует ли ЖК-порядок в растворах целлюлозы в ММО.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ММО

Элементарной единицей целлюлозы является целлобиозный остаток, состоящий из двух глюкопиранозных циклов. Наличие асимметричного атома углерода придает глюкопиранозному циклу хиральность, т.е. неэквивалентность зеркальному отражению. Это приводит к возникновению оптической активности звена, макромолекулы в целом и в конечном счете предопределяет тип ЖК-структуры целлюлозы в растворах, а также в растворах и расплавах производных целлюлозы. Достаточно подробно особенности формирования ЖК-состояния как в растворах, так и в расплавах производных целлюлозы рассмотрены в работах [28–31]. Как это не выглядит странным, но производные целлюлозы, в частности простые эфиры, например, гидроксипропилцеллюлоза, способны формировать как термотропные, так и лиотропные ЖК-системы, причем даже в воде

[29]. По-видимому, это объясняется глобальным разрушением Н-связей, присущих целлюлозе, и увеличением степени анизотропии индивидуальных макромолекул, т.е. их жесткости.

Что же касается собственно целлюлозы, то, несмотря на потенциальную возможность перехода целлюлозы в ЖК-состояние, предсказанного еще в 1960–1970 годах [28], реализация ЖК-порядка в ее растворах остается неустановленной. Основная проблема заключается в сложности получения высококонцентрированных растворов целлюлозы, даже в таком хорошем с термодинамической точки зрения растворителе, как ММО, и их высокой вязкости.

Для целлюлозы значения сегмента Куна в различных растворителях находятся в пределах $70\text{--}100\text{ \AA}$, а критическая концентрация V_2^* ЖК-перехода, согласно теоретическим расчетам по классическому уравнению Флори

$$V_2^* = 8/X(1-2/X), \quad (1)$$

где X – степень асимметрии макромолекул, должна лежать в области $40\text{--}50$ мас. %.

Первое, и по сей день активно цитируемое, сообщение о ЖК-состоянии растворов целлюлозы в ММО, содержащих до 25% целлюлозы, принадлежит французским исследователям [32, 33]. Однако выявленная авторами оптическая анизотропия и закономерности реологического поведения обусловлены, как показали последующие многочисленные исследования, фазовой неоднородностью высококонцентрированных растворов и эффектом фотоупругости. Более того, концентрации целлюлозы в растворе, равные $20\text{--}25$ мас. %, явно ниже и не соответствуют представленным выше теоретическим расчетам критической концентрации перехода системы целлюлоза–ММО в ЖК-состояние.

Получение растворов целлюлозы в ММО с концентрацией 50% позволило провести направленные исследования по выявлению возможности реализации в них ЖК-порядка. Так, были изучены реологические свойства, а также структурные и фазовые превращения в растворах ММО, содержащих $25\text{--}55\%$ целлюлозы при степени полимеризации 300 и 600 в интервале температур $20\text{--}180^\circ\text{C}$ с помощью поляризационной микроскопии, малоуглового рассеяния поляризованного света и рентгеноструктурного анализа [34–39].

Все исследованные растворы оптически анизотропны, однако стабильность анизотропии

зависит от содержания целлюлозы в растворе. При нагревании растворов, содержащих до 30% целлюлозы, анизотропия исчезает при 80–90°C. При многократной обработке этих растворов в режиме нагревание–охлаждение растворы полностью изотропны и не обнаруживают светопропускания в скрещенных поляроидах при любых температурах. Двухлучепреломление растворов, содержащих от 30 до 40% целлюлозы, при нагревании также исчезает, но при более высокой температуре (130–140°C), а при охлаждении анизотропия частично восстанавливается. Высоковязкие, каучукоподобные растворы, содержащие более 45% целлюлозы, не теряют оптическую анизотропию при многократном и длительном термостатировании при высоких температурах вплоть до термической деструкции, но это, скорее, обусловлено фотоупругостью высококонцентрированных растворов и неоднородностью фазового состава высококонцентрированных растворов и даже наличием в них областей набухшей целлюлозы. Однако даже при сохранении общей картины двухлучепреломления в отдельных участках исследуемого образца наблюдаются ярко выраженные изменения текстуры: уменьшение интенсивности двухлучепреломления при охлаждении и увеличение при нагревании.

Проведены рентгеноструктурные исследования полученных растворов. Растворы, содержащие до 40% целлюлозы, являются аморфными. На их дифрактограммах присутствует лишь диффузный максимум в области $2\theta = 16^\circ\text{--}20^\circ$, соответствующий ближнему порядку в системе. Исследования 50%-х растворов целлюлозы в ММО, проведенные в больших и малых углах, позволило выявить новый рефлекс в области 9° при 80°C (рис. 2), свидетельствующий о появлении в системе дальнего порядка со слоевой межцепной периодичностью. При повышении температуры до 125°C интенсивность рефлекса возрастает.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о возникновении оптической анизотропии в концентрированных растворах целлюлозы в ММО как в неориентированном состоянии, так и при деформации. Однако это не позволяет сделать однозначные выводы о природе или трансформации двухлучепреломляющей текстуры концентрированных растворов целлюлозы в ММО. Сложность в отнесении наблюдаемой оптической анизотропии обусловлена фазовой неоднородностью исследуемых высококонцентрированных растворов целлюлозы и их заметной фотоупругостью.

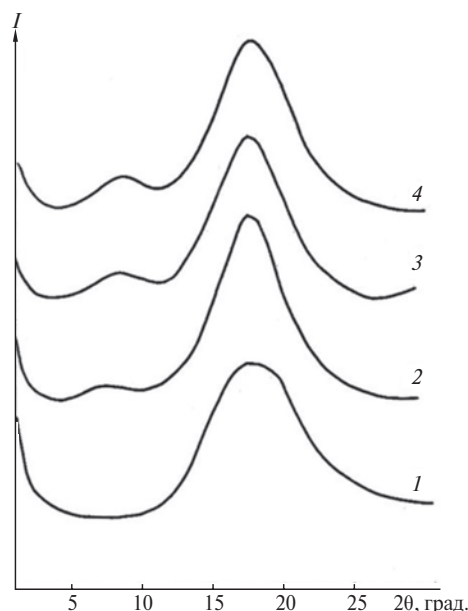


Рис. 2. Дифрактограммы 40 (1) и 50%-ного (2–4) растворов целлюлозы в ММО в процессе термостатирования в течение 15 (2), 30 (3) и 60 мин (4) при 125°C.

Суммирование всего комплекса проведенных исследований дает возможность заключить, что анизотропия высококонцентрированных растворов, содержащих до 45% целлюлозы, обусловлена кинетическими факторами, а именно медленной релаксацией вынужденной ориентации, формирующейся в процессе получения высококонцентрированного, высоковязкого раствора. Оптическая анизотропия растворов, содержащих 50% целлюлозы, обусловлена, как показали РСА-исследования, наличием слоевой периодичности дальнего порядка, однако термодинамически равновесным состоянием система в целом не является, так как достичь полной фазовой однородности из-за высокой вязкости и упругости раствора не удалось. Вполне закономерно предположить, что при концентрациях целлюлозы в растворах ММО выше 45% система приближается к пределу растворимости целлюлозы в ММО.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО СТАДИЯМ ПРОЦЕССА ФОРМОВАНИЯ ОТ РАСТВОРА ДО ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО И СМЕСЕВОГО ОРИЕНТИРОВАННОГО ВОЛОКНА

При формировании растворов целлюлозы в ММО сухо-мокрым методом жидкая ориентированная струя раствора поступает в водную осадительную ванну, где в результате массообменных процессов в течение определенного промежутка

времени происходит фазовый распад раствора, что дает возможность проследить эволюцию структуры целлюлозы на разных стадиях процесса.

Кривые распределения интенсивности на меридиональной и экваториальной дифрактограммах полученного гель-волокна практически совпадают, рентгенограммы имеют диффузный характер (рис. 3).

Формование волокон целлюлозы в условиях деформации одноосного растяжения приводит к кардинальным изменениям структуры целлюлозы. Свежесформованное гель-волокно с не полностью удаленным растворителем и соответственно более высокой концентрацией целлюлозы по сравнению с исходной содержит неравновесную метастабильную модификацию целлюлозы. На фоторентгенограмме этого образца (рис. 4) наблюдаются ярко выраженные экваториальные рефлексы.

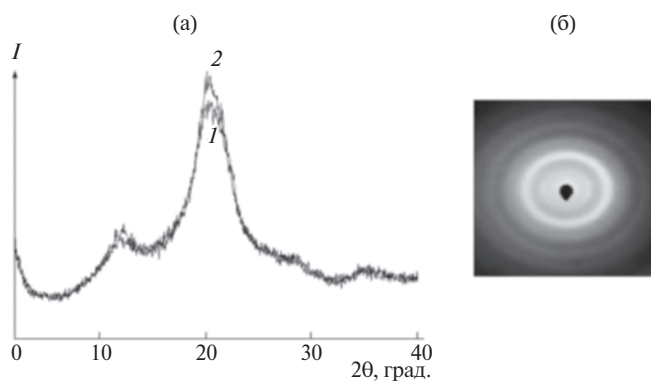


Рис. 3. Экваториальная (1), меридиональная (2) дифрактограммы (а) и фоторентгенограмма (б) экструдата целлюлозы.

Наличие лишь одного сильного рефлекса на экваторе рентгенограммы и соответственно резкое падение интенсивности с увеличением дифракционного угла 2θ обычно связано с возрастанием беспорядка за счет конформационных нарушений вдоль цепи. Подобный характер рентгенограмм, как правило, типичен для мезофазных структур типа 2D колончатой мезофазы [40], т.е. молекулы ММО препятствуют образованию как внутримолекулярных (нет порядка вдоль цепи молекул целлюлозы), так и межмолекулярных Н-связей. Схематически образовавшийся 2D-порядок в расположении центров тяжести ассоциатов целлюлоза–ММО, представлен на рис. 5.

При полном фазовом распаде вплоть до формирования целлюлозного волокна картина

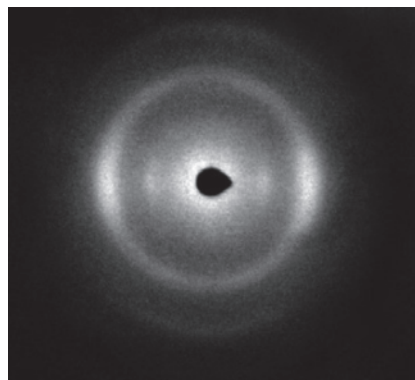


Рис. 4. Фоторентгенограмма целлюлозного волокна, частично отмытого от ММО.

дифракционного рассеивания претерпевает более существенные изменения.

Согласно данным РСА, фоторентгенограмма (рис. 6а) и дифрактограммы (рис. 6б, 6в) волокна целлюлозы соответствуют литературным данным для кристаллической целлюлозы II, но с несколько увеличенным параметром идентичности вдоль оси волокна: $a = 8.14 \text{ \AA}$, $b = 10.34 \text{ \AA}$, $c = 9.14 \text{ \AA}$, $\beta = 62^\circ$. На экваторе (рис. 6, кривая 1) наблюдается четыре рефлекса с очень большой полушириной (1.8° – 2.0°). Индексы рефлексов приведены на рисунке, близэкваториальные рефлексы не зафиксированы (рис. 6, кривые 2, 3).

На меридиане (рис. 6в) наблюдается четыре порядка отражения меридионального рефлекса (1м, 2м, 3м, 4м), соответствующего периодичности $10.34 \text{ \AA}$. Обращает на себя внимание ряд характерных черт картин рассеяния упорядоченной целлюлозы. Так, полуширина чисто меридиональных рефлексов существенно меньше, чем экваториальных. Это означает, что продольные размеры кристаллитов много больше поперечных (отношение $l : d \sim 10 : 1$). Иными словами, при

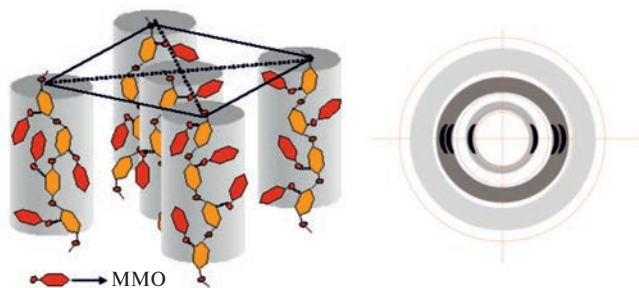


Рис. 5. Схематическое изображение 2D-порядка целлюлозы в растворах ММО при неполном удалении растворителя.

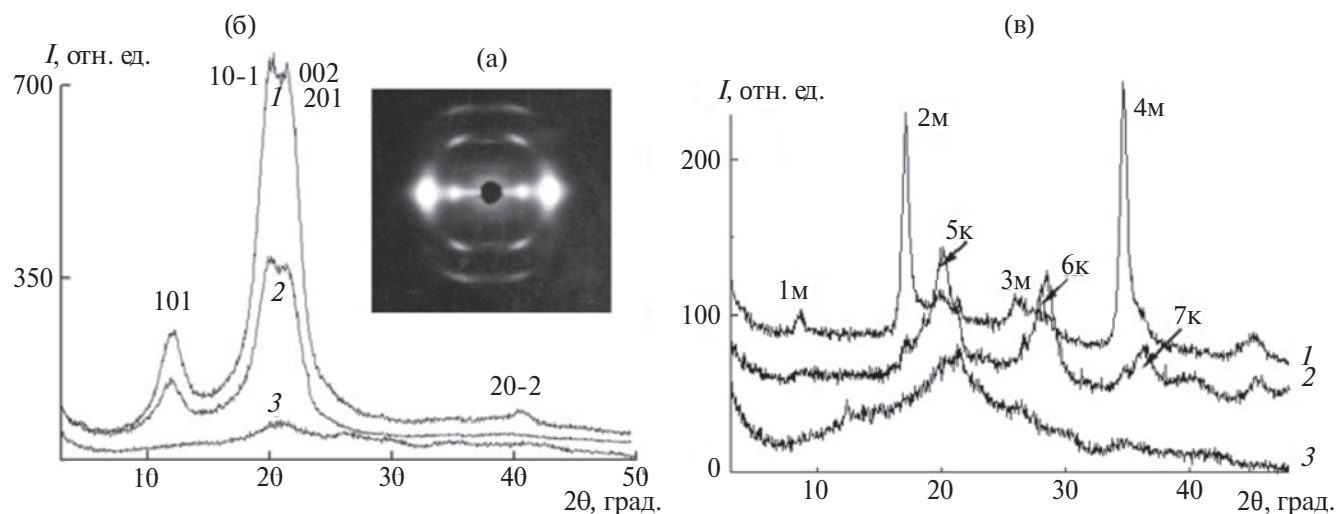


Рис. 6. Фоторентгенограмма (а), экваториальные (б) и меридиональные (в) дифрактограммы ориентированного целлюлозного волокна.

формовании волокна из растворов целлюлозы в ММО возникает кристаллическая фаза, в которой кристаллиты большой протяженности вытянуты в продольном направлении. Это, с одной стороны, приводит к высокой упорядоченности и плотности сформированных структур, а с другой – уменьшает вероятность образования поперечных водородных связей с соседними кристаллическими кластерами, что увеличивает склонность системы к фибриллизации.

Сопоставление экваториальных дифрактограмм, полученных для кристаллического волокна (рис. 6) и гель-волокна (рис. 5) целлюлозы, позволяет предположить, что упаковки макромолекул в плоскости 2D-мезофазы и плоскости *ac* кристалла близки по типу. В пользу данного вывода свидетельствует близость угловых положений экваториальных рефлексов кристалла и мезофазы. Совокупность результатов исследований, проведенных в различных фазовых состояниях системы, позволяет заключить, что растворы целлюлозы в ММО при содержании полимера 45% переходят в мезофазное состояние колончатого типа, хотя идентифицировать тип лиотропной ЖК-фазы затрудняет неоднородность фазового состава высоконцентрированных растворов.

Несмотря на высокую востребованность различных целлюлозных формовочных изделий (волокон, пленок, нетканых материалов и т.д.) перед исследователями стоит достаточно важная проблема расширения областей применения целлюлозных материалов путем создания композиционных материалов с требуемыми

деформационно-прочностными, функциональными и эксплуатационными свойствами.

РАСТВОРЫ СМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С СИНТЕТИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ В ММО

Высокополярный, донорный ММО является термодинамически хорошим растворителем не только по отношению к гидрофильной целлюлозе, но способен переводить в раствор (по способу твердофазного механохимического растворения) и синтетические полярные, гидрофобные полимеры, такие как линейные термотропные алкиленароматические полиэфиры с мезогенными триадами на основе фумаровой и оксибензойной кислот с гекса- (ГП-6) и декаметиленовыми (ГП-10) развязками и сополиэфиры с различным содержанием элементарных звеньев исходных гомополимеров, а также сополиэфиры с мезогенными триадами из терефталевой и гидроксibenзойной кислот и оксипропиленовыми и декаметиленовыми, поли-*m*-фениленизофталамида (ПМФИА), полиуретаны и различные сополимеров ПАН [41–45]. Исследование процесса твердофазного растворения сополиэфиров и ПМФИА в ММО позволило выявить общие закономерности, присущие полимерам, а именно, растворение их в ММО сопровождается образованием кристаллосольватов, выделяющихся при охлаждении в отдельную кристаллосольватную фазу. Сравнительный анализ рентгенограмм свидетельствует о полном отсутствии идентичности рефлексов кристаллических решеток исходных

полимеров, растворителя и образовавшегося в ММО кристаллосольвата [43]. Переведенные в раствор макромолекулы сополиэфира образуют с молекулами МГ ММО новые межмолекулярные образования — сольватные аддукты, которые при последующем охлаждении раствора образуют кристаллосольватную фазу.

Если при растворении сополиэфиров в ММО образуется один вид кристаллосольвата, то при растворении ПМФИА в зависимости от кристаллогидратной формы ММО возможно формирование двух кристаллосольватов. Следует особо отметить, что связь между полимером и растворителем в кристаллосольвате достаточно прочная и сохраняется при введении в систему воды в количестве более 80%, т.е. концентрации, при которой ММО находится в жидком состоянии.

По данным РСА, все исследуемые смесевые растворы с сополиэфирами, ПМФИА или ПАН аморфны, однако характер структурных превращений в них в процессе выделения полимерной фазы принципиально отличается. В силу того, что картина эволюции структуры наиболее ярко проявляется в системе целлюлоза—ПМФИА, рассмотрим поэтапное формирование структуры целлюлозных композитов на примере именно этой системы.

После удаления растворителя целлюлозные композиты, содержащие 5% ПМФИА, как видно из представленной дифрактограммы (рис. 7), даже при полном отсутствии вытяжки не являются аморфными и демонстрируют существенное увеличение интенсивности рассеяния в области углов $2\theta = 12^\circ$ в экваториальном направлении при отсутствии перераспределения между экваториальным и меридиональным рассеянием в области $2\theta > 15^\circ$ (рис. 7).

Наличие двух пиков на дифрактограмме свидетельствует о реализации в системе упаковки с двумя средними межмолекулярными расстояниями. Эти расстояния существенно различаются. Вполне вероятно, что наиболее близко

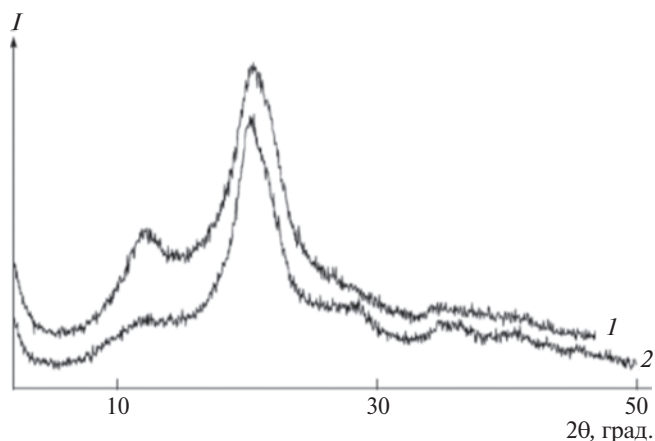


Рис. 7. Экваториальная (1) и меридиональная (2) дифрактограммы смесевых экструдатов, состоящих из 95% целлюлозы и 5% ПМФИА.

расположенные молекулы легче формируют систему внутри- и межмолекулярных водородных связей, необходимую для формирования упорядоченных “доменов”, способных к ориентации. В результате при малой кратности вытяжки ($\lambda = 6$) формируется слоевая 1D-упаковка (рис. 8а).

Формование композитных волокон в условиях ориентационной вытяжки приводит к дальнейшей трансформации картины рассеяния. Как видно на рис. 8б, перераспределение интенсивности затрагивает уже всю область рассеяния. На экваторе наблюдаются два рефлекса, как и в случае чисто целлюлозного мезоморфного гель-волокна (рис. 4). Улучшение упаковки (центров тяжести ассоциатов целлюлоза—ММО—ПМФИА) целлюлозных макромолекул в базисной плоскости (на межмолекулярном уровне) приводит к переходу от слоевой 1D упаковки к 2D-колончатой мезофазе. При этом положение экваториальных рефлексов на фоторентгенограммах ориентированного смесового образца полностью соответствует положению экваториальных

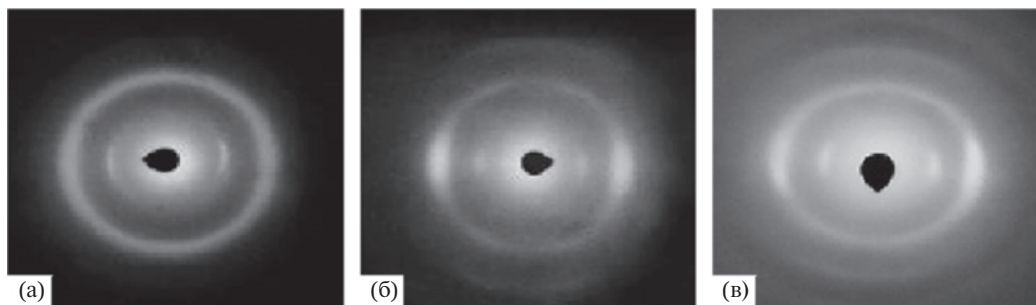


Рис. 8. Фоторентгенограммы смесевых волоконных образцов, состоящих из 95% целлюлозы и 5% ПМФИА, при степени вытяжки $\lambda = 6$ (а), 13 (б) и 16 (в).

рефлексов мезоморфного целлюлозного гель-волокна и совпадает с положением основного базального рефлекса 101 кристалла целлюлозы.

Увеличение кратности вытяжки композитного образца до $\lambda = 16$ приводит к дальнейшему совершенствованию его структуры. На текстурентгенограмме такого образца (рис. 8в) появляется меридиональный рефлекс при $2\theta = 35^\circ$. Особенности рассеяния в области экватора, отнесенные ранее к упорядоченности в базисной плоскости, сохраняются. В то же время рефлексов в квадрантах фоторентгенограммы не наблюдается. Сравнение ориентированных волокон целлюлозы и композита одинаковой степени вытяжки достаточно убедительно это подтверждает. Действительно, сканирование композитных волокон не выявляет близмеридиональных и других рефлексов в квадрантах (рис. 9). Именно отсутствие квадрантных рефлексов является отличительной особенностью композитного волокна. В то же время угловые положения и полуширина экваториальных и меридиональных рефлексов для целлюлозного и композитного волокна при малом содержании полимерной добавки (4%) практически одинаковы.

Отмеченные особенности картины рассеяния композитного волокна, полученного при $\lambda = 16$, свидетельствуют о реализации в системе двух независимых уровней порядка: 2D-порядка в базисной плоскости (на межмолекулярном уровне) и 1D-порядка вдоль оси волокна (на молекулярном уровне), т.е. в целом некристаллического 3D-порядка. В данном случае мезоморфное состояние реализуется при полном распаде системы на фазы и является равновесным.

Таким образом, впервые удалось установить, что твердофазные смесевые сольваты ПМФИА и целлюлозы с ММО при последующем нагреве переходят в текучее двухфазное состояние, при этом дисперсная фаза полученных эмульсий образована преимущественно макромолекулами ПМФИА, сольватированными молекулами растворителя. Высокое сродство сольватной оболочки лабильных макромолекул гибкоцепного ПМФИА к гидроксильным группам целлюлозы позволяет его макромолекулам встраиваться в межцепные пространства целлюлозы, создавая определенные стерические препятствия формированию внутрицепного упорядочения, приостанавливая его на стадии формирования 2D-мезофазы и тем самым исключая дальнейшее формирование кристаллической фазы целлюлозы.

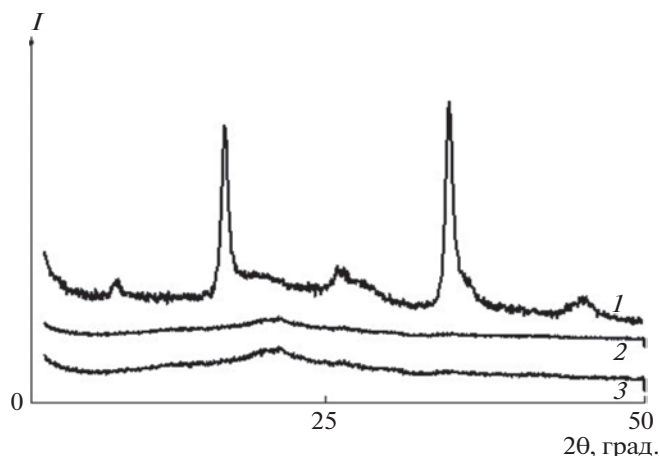


Рис. 9. Дифрактограммы композиционного целлюлозного волокна, содержащего 5% ПМФИА, полученные при сканировании вдоль меридиана (1) и под углами к меридиану в 10° (2) и 20° (3).

ИК-исследованиями растворов ПМФИА формулы (см. схема 2)

в ММО, было показано, что амидные группы ПМФИА склонны к межмолекулярной ассоциации, в которой участвуют и протоны при атоме азота

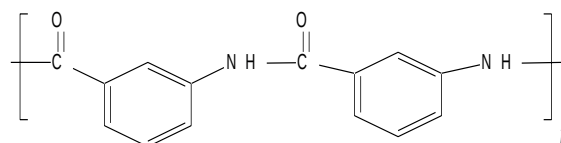


Схема 2.

и атомы кислорода карбонильной группы. В присутствии ММО, содержащего воду, межмолекулярные связи рвутся и образуются новые водородные связи, в которых участвуют в основном протоны при азоте, при этом цепь ПМФИА меняет свою конформацию. Можно заключить, что ПМФИА склонен к ассоциации с комплексом ММО–вода, а целлюлоза, связанная водородными связями с несколькими молекулами воды, только через них может связываться с ММО. Это еще раз подтверждает достоверность рассмотренного выше механизма, согласно которому движущей силой процесса регулирования структуры целлюлозы в растворах ММО является высокое сродство вводимых полимерных добавок к ММО.

Структурные особенности целлюлозных композиционных волокон определяют комплекс их механических свойств во всем диапазоне составов.

Как видно на рис. 10, максимальные значения разрывного удлинения ϵ , прочности σ и модуля E наблюдаются для композиции, содержащей до 5%

ПМФИА, т.е. в области существования системы в мезофазном состоянии. Причем, если прочность и модуль возрастают на 10–30%, разрывное удлинение увеличивается фактически в 3 раза и достигает 150%.

Столь необычный для полимеров эффект увеличения деформационных свойств композиций обусловлен, вероятно, характером структурообразования системы. В области средних составов, где степень упорядоченности фибриллярной морфологии целлюлозной матрицы уменьшается, происходит резкое понижение разрывного удлинения. Дальнейшее повышение ε имеет место только при $S_{\text{ПМФИА}} \geq 60\%$. При больших содержаниях ПМФИА в композиции характер изменения механических характеристик имеет типичный характер, т.е. значения прочности и модуля возрастают, а удлинение уменьшается [43].

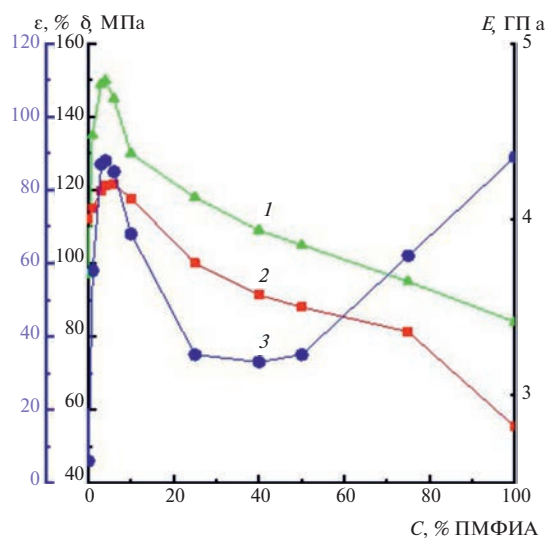


Рис. 10. Зависимости прочности (1), модуля упругости (2) и разрывного удлинения (3) волокон от состава смеси целлюлоза–ПМФИА.

Направленное регулирование структуры целлюлозы является чрезвычайно важной проблемой, особенно в аспекте создания на ее основе углеродных волокон и нахождения связи между структурой и свойствами прекурсоров и соответствующими характеристиками получаемых черных волокон. Накопленный опыт дает возможность предположить, что структурные превращения должны быть направлены на создание высокой структурной однородности вдоль цепей с менее резкими границами фазово-структурных переходов, т.е. домены кристаллической фазы должны иметь меньшую протяженность, а короткие аморфные области более упорядочены.

В этой связи особый интерес представляет изучение возможности направленного формирования структуры целлюлозы введением в целлюлозные растворы сополимеров ПАН. И это направление исследований — растворение сополимеров ПАН в ММО и сорастворение с целлюлозой в ММО, как оказалось, возможно было осуществить только по способу твердофазного низкотемпературного растворения при деформации сдвига.

Сополимеры ПАН, в состав которых входят акрилонитрил (АН), метилакрилат (МА) и кислотный сомономер, являются наиболее распространенными прекурсорами углеродных волокон. Методом ИК-спектроскопии исследованы взаимодействия сополимера ПАН–акриловая кислота (АК) с кислотным фрагментом в виде АК состава 97% АН, 2% МА и 1% АК, синтезированного в среде сверхкритического CO_2 [46], с ММО в процессе механоактивации. Как следует из рис. 11, спектр активированной смеси (ПАН–АК)–ММО не является суперпозицией спектров исходных компонентов ПАН–АК и ММО.

В спектре активированной смеси вместо одной полосы 1732 см^{-1} , как это наблюдается в спектре ПАН–АК (рис. 11, спектр 1), появляются две полосы в этой области: 1743 и 1684 см^{-1} . Наиболее вероятным объяснением расщепления полосы валентных колебаний C=O в карбоксилатной группе сополимера под влиянием ММО может служить образование двух типов водородных комплексов между этой группой полимера и полярной связью $\text{N}\rightarrow\text{O}$ в ММО [47–49]. (см. схему 3).

Первый вид комплекса можно объяснить образованием водородных связей между отрицательным атомом кислорода $\text{N}\rightarrow\text{O}$ молекулы МГ ММО

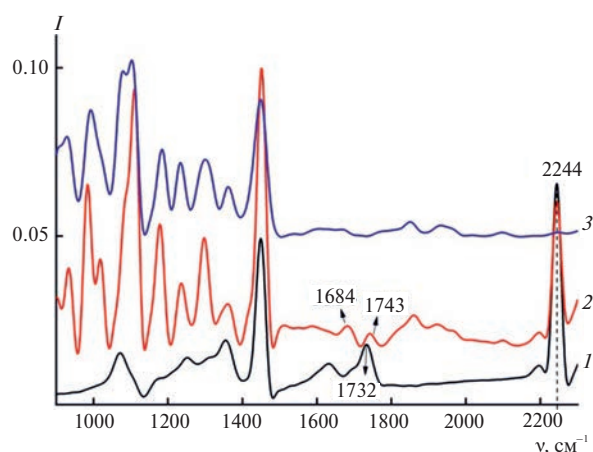


Рис. 11. ИК-спектр образцов: ПАН–АК (1), активированной смеси (ПАН–АК)–МГ ММО (2) и МГ ММО (3).

и протоном карбоксилатной группы сополимера, что приводит к сдвигу электронной плотности от связи $C=O$, сопровождаемому смещением полосы 1732 см^{-1} в ИК-спектре в длинноволновую область до 1684 см^{-1} . При этом кислородный атом карбоксильной группы может взаимодействовать с протоном при третичном углеродном атоме основной цепи ПАН–АК.

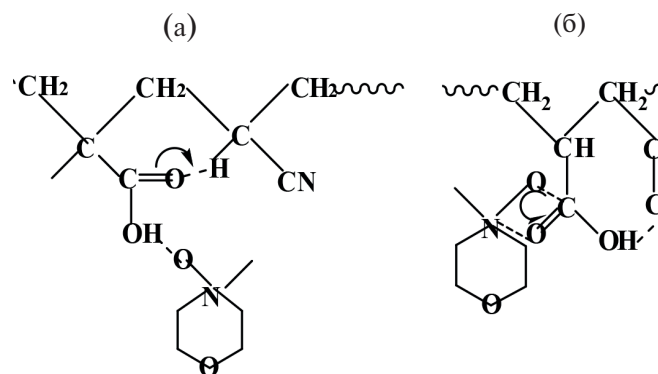


Схема 3.

Другой тип комплексообразования может осуществляться за счет координации сильно полярной связи $N\rightarrow O$ МГ ММО с умеренно полярной связью $C=O$ карбоксилатной группы полимера. Протон от OH -группы при этом может координироваться с нитрильной группой соседнего звена. Такой тип координации приведет к обогащению электронами связи $C=O$ за счет сильно электроотрицательного атома кислорода ММО и сдвигу полосы $C=O$ в область коротких волн до 1743 см^{-1} . Координация карбоксилатной группы макромолекулы ПАН–АК с молекулой ММО с образованием как комплекса а, так и комплекса б неизбежно приведет к перераспределению электронной плотности в ней и, как следствие, к дополнительной координации с функциональными группами соседнего звена полимера (с нитрильной группой или протоном при третичном атоме основной цепи). Такая координация будет приводить к конформационным перестройкам в этом участке цепи, а также и к перераспределению электронной плотности в нитрильных группах. Заметного сдвига полосы 2244 см^{-1} от нитрильной группы в спектре активированной твердофазной смеси (ПАН–АК)–ММО не происходит, однако относительная интенсивность этой полосы значительно падает по сравнению с интенсивностью этой же полосы в спектре сополимера ПАН–АК. Падение интенсивности полосы в спектрах активированной смеси может быть обусловлено изменением

поляризации связей отдельных CN -групп в составе сополимера.

Полученные результаты позволяют заключить, что в процессе твердофазной механоактивации протекает реакция взаимодействия между карбоксилатными связями акриловой кислоты в составе макромолекулы сополимера и электронодонорной связью $N\rightarrow O$ молекулы растворителя с образованием твердых предрастворов ПАН–АК в ММО. При температуре выше 120°C наряду с процессом собственно растворения в системе протекают процессы циклизации нитрильных групп ПАН и формирования системы сопряженных связей.

СМЕСЕВЫЕ РАСТВОРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПАН–АК В ММО

Основываясь на кинетических особенностях твердофазного растворения целлюлозы и различных сополимеров ПАН в ММО, а именно на том факте, что скорость растворения сополимеров ПАН существенно превышает скорость растворения целлюлозы в ММО, разработан метод твердофазного соразстворения целлюлозы и ПАН в ММО и получены смесевые растворы [50, 51]. Во всем интервале соотношения сокомпонентов термодинамически не совместимые растворы двухфазны и представляют собой эмульсии. Большая разница в вязкости и упругости фаз, достигающая нескольких порядков, приводит к формированию в эмульсиях множества морфологических форм.

Особенности взаимодействий между целлюлозой, ПАН–АК и ММО в сформованных волокнах в зависимости от количества, вводимого ПАН–АК, исследована с помощью ИК-спектроскопии.

Как видно из приведенных спектров, (рис. 12а, 12б), в зависимости от количества введенного ПАН–АК в характерных полосах поглощения целлюлозы происходят значительные изменения, особенно в области $1200\text{--}1450\text{ см}^{-1}$, чувствительной к кристаллической фазе целлюлозы. Полосы, ответственные за аморфную фазу (1152 и 900 см^{-1}), тоже меняются по интенсивности в зависимости от содержания ПАН–АК в волокне. Группы $-OH$ и $C-O$ целлюлозы обычно сильно ассоциированы между собой и в определенной степени предопределяют внутри- и межцепное структурирование, формируя участки кристаллитов и аморфных областей в полимере.

При малых добавках ПАН–АК (0.5 и 2%) полосы $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ ($-OH$) и 1025 см^{-1} ($C-O$)

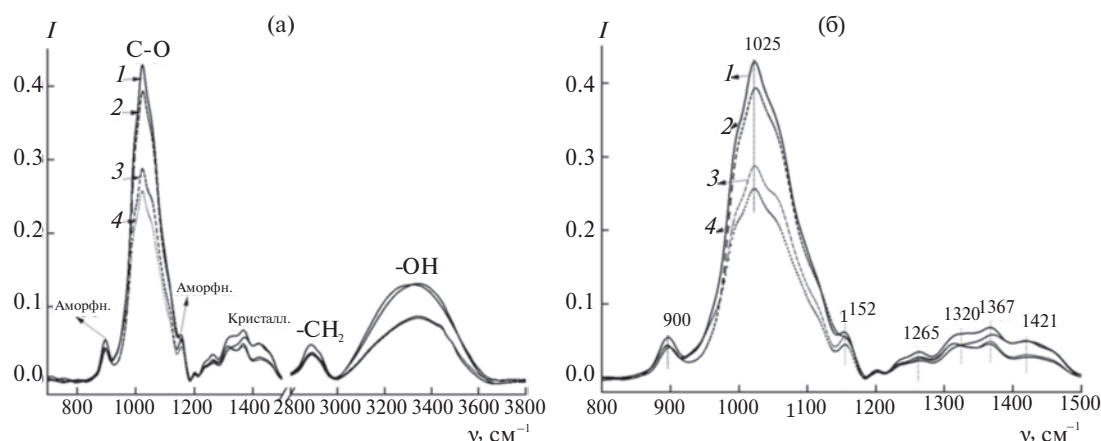


Рис. 12. ИК-спектры целлюлозных волокон целлюлоза–(ПАН–АК) состава 100 : 0 (1), 98 : 2 (2), 96 : 4 (3) и 95 : 5 (4); а – обзорный спектр, б – участок спектра в области поглощения связей С–ОН.

незначительно снижаются по интенсивности, а полоса 3300–3400 см⁻¹ смещается в область длинных волн, что указывает на более высокую степень ассоциации –ОН-групп, возможно, и с нитрильными группами ПАН–АК. С увеличением содержания ПАН–АК до 3 и 5% обе полосы резко падают по интенсивности. Полоса в области 3350 см⁻¹ уходит в коротковолновую область и появляется новая полоса 3433 см⁻¹ от слабо ассоциированных –ОН-групп. Такое поведение полос от групп –ОН и С–О может происходить только в случае перераспределения водородных связей в целлюлозе и должно сказаться на степени упорядочения макромолекул. Действительно, в области спектра 1200–1450 см⁻¹ существенно возрастает интенсивность полос, ответственных за кристалличность. Индексы О’Коннора [52, 53], полученные от анализа интенсивностей этих полос, свидетельствуют о том, что введение в целлюлозу до 2% сополимера ПАН–АК приводит к изменению степени и типа ассоциации между –ОН-группами целлюлозы, что сопровождается повышением числа (скорее всего они становятся короче) как кристаллических, так и аморфных участков в цепях целлюлозы. При содержании ПАН–АК 3% происходит ассоциация нитрильных групп ПАН с ОН-группами целлюлозы, что создает новую геометрию нитрильных групп, которая способствует дальнейшей циклизации по цепи ПАН–АК. Такая циклизация особенно ярко проявляется в спектрах целлюлозы при содержании ПАН 5%, при этом степень кристалличности целлюлозы существенно падает, а число аморфных участков растет.

Из 18%-х смесевых растворов с содержанием ПАН от 0.5 до 5% в стабильных условиях формирования при 120°С были получены волокна.

Результаты структурных исследований полученных волокон представлены на рис. 13.

Как видно из приведенных дифрактограмм, целлюлозные волокна имеют структуру, характерную для целлюлозы II: основные рефлексы находятся в области $2\theta = 12^\circ$ и 20° [45]. На дифрактограмме волокна ПАН присутствует экваториальный пик, который расположен в области $2\theta = 16.5^\circ$ соответствующий межплоскостному расстоянию $d = 5,37 \text{ \AA}$ (110) и широкое аморфное гало с центром в области $2\theta = 26^\circ$. Структура композиционного волокна, содержащего 5% ПАН, отличается от структуры как целлюлозы, так и ПАН. Дифрактограмма характеризуется перераспределением интенсивностей характеристических пиков целлюлозы в области $2\theta = 12^\circ$

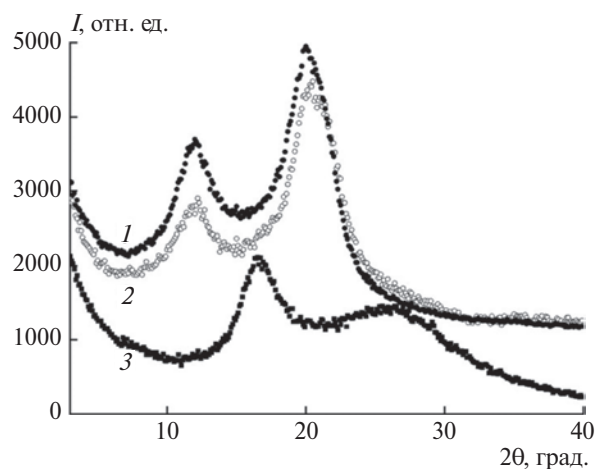


Рис. 13. Экваториальные дифрактограммы целлюлозного (1), смесового с 5% ПАН (2) и ПАН (3) волокон.

и 20° и отсутствием характеристического рефлекса ПАН при $2\theta = 16.5^\circ$. Аморфное гало смещается в сторону больших углов и проявляется в виде слабого правого плеча у основания характеристического пика целлюлозы в области $2\theta = 20^\circ$.

Механические свойства целлюлозных, композиционных волокон представлены в табл. 2. Изменение механических характеристик композиционных волокон по сравнению с целлюлозными, по всей видимости, связано с рассмотренными выше структурными изменениями целлюлозной матрицы под влиянием вводимых в систему добавок сополимера ПАН. Так, из табл. 2 следует, что введение в целлюлозную матрицу не более 3% ПАН–АК, приводит к небольшому уменьшению значений прочности и модуля упругости смесевых волокон, при этом более чем в 4 раза возрастают деформационные свойства. При увеличении содержания ПАН–АК до 5% в системе начинают преобладать взаимодействия между макромолекулами полимеров, приводящие к более интенсивной аморфизации целлюлозы, циклизации нитрогрупп ПАН и соответственно еще большему падению прочности волокна и росту деформационных свойств.

Нельзя не учитывать и влияния на механические свойства смесового волокна принципиального отличия процессов ориентации целлюлозы и ПАН, протекающих в процессе формования. При формовании целлюлозы из растворов в ММО процесс ориентации макромолекул протекает одностадийно в воздушном зазоре при прохождении нити от донышка фильеры до зеркала осадительной ванны, в то время как волокна ПАН

ориентируются в процессе многостадийных вытяжек. Другими словами, при формовании смесевых растворов “не хватает” многостадийных вытяжек для достижения ориентации ПАН в каплях дисперсной фазы, а при отсутствии таковой неориентированные цепи сополимера могут играть роль дефектов, ухудшающих прочность, но существенно улучшающих деформативность смесевых волокон.

В качестве следующего объекта исследований был использован ПАН–метилсульфонат (МС), в котором присутствуют не карбоксильные, а более полярные ионные сульфонатные группы, способные образовывать высокоэнергетические связи с ММО и через эти связи с растворителем регулировать структуру целлюлозы. Более того, твердофазная активации смесей в отличие от условий активации системы (ПАН–АК)–ММО проводилась при больших механических напряжениях и сдвиговых деформациях, реализуемых в двухшнековом экструдере. Возможность проведения органического синтеза в экструдерах впервые была показана в работах [54, 55].

ИК-исследованиями системы (ПАН–МС)–МГ ММО установлено, что при активации смесей взаимодействие между сульфогруппами полимера и связью $N \rightarrow O$ МГ ММО, в отличие от механических смесей ослабляется, меняются геометрические параметры сульфогрупп, МГ ММО, частично теряя воду, трансформируется в более высокоплавкую кристаллогидратную форму, а нитрильная группа значительно поляризуется за счет ассоциации через молекулу воды со связью $N \rightarrow O$. Ниже представлено схематическое

Таблица 2. Механические свойства целлюлозных, ПАН–АК и композиционных волокон

Система	Диаметр, мкм	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости, ГПа
Целлюлоза 100%	34.0	420	10	10.0
Целлюлоза 99.5% –ПАН 0.5%	21.6	425	11	13.1
Целлюлоза 99% –ПАН 1%	28.8	370	27	10.1
Целлюлоза 95% –ПАН 5%	25.2	321	45	5.6
ПАН 100%	30.0	410	30	6

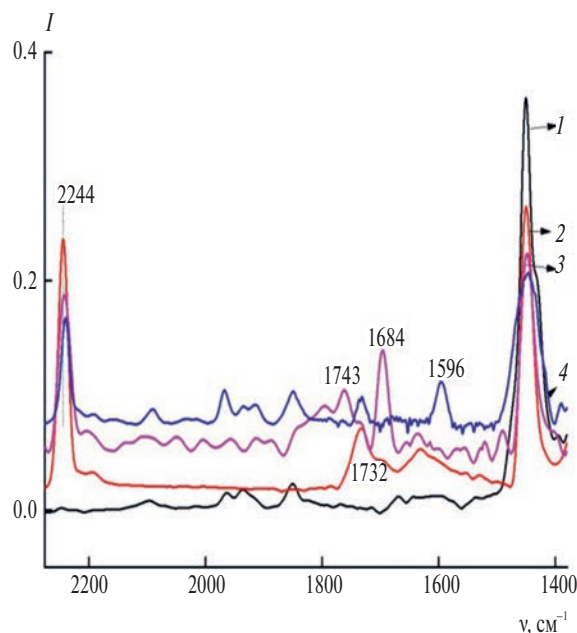


Рис. 14. ИК спектры ММО (1), ПАН–МС (2), активированных твердых смесей (ПАН–МС)–ММО (3) и раствора ПАН–МС в ММО (4).

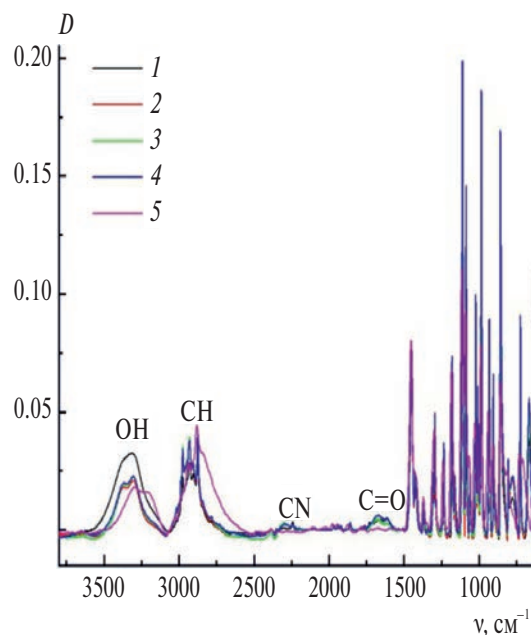


Рис. 15. Сравнение ИК-спектров исходной и активированной смеси ПАН–целлюлоза (состава 8/8%, ММО – 74%) при интенсивности активации 0 (1), 60 (2), 80 (3), 100 об./мин (4) и ММО (5).

изображение, иллюстрирующее взаимодействия в системе (ПАН–МС)–МГ ММО в механических и активированных смесях [56–58] (см. схему 4).

Перераспределение водородных связей в активированной системе (ПАН–МС)–МГ ММО с потерей кристаллизационной воды молекулами МГ ММО неизбежно должно привести к возрастанию температуры плавления ММО и растворения ПАН–МС в МГ ММО соответственно.

Сравнение спектров ПАН–МС и высокоплавкого ММО со спектрами активированной смеси и раствора, представлено на рис. 14.

В спектре активированной смеси (ПАН–МС)–ММО заметны все спектральные признаки проявления миграции воды, т.е. кристаллизационная вода молекул ММО в образующемся комплексе смещена к кислороду связи S=O. Полосы нитрильных групп становятся очень интенсивными, а полосы сульфогрупп еще более сдвинуты по сравнению со спектром аналогичной смеси с моногидратом, т.е. нековалентное связывание ММО с полимером через молекулы воды в этом случае проявляется еще сильнее. Полоса от нитрильных групп еще сильнее уменьшается по интенсивности и на 5 см^{-1} смещается в сторону длинных волн. Более того,

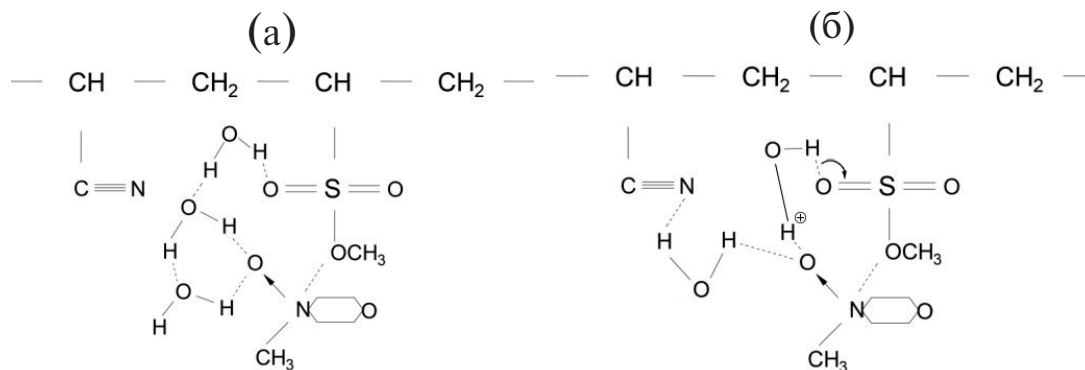


Схема 4.

кроме сдвигов полос, указывающих на взаимодействие полимера с растворителем, в спектре раствора проявляется новая полоса 1596 см^{-1} , характеризующая возникновение сопряжения в макромолекулах ПАН.

Процессы механохимической обработки твердых полимеров проходят в неравновесных условиях и задаются энергетикой используемого оборудования. Зависимости степени взаимодействия между реагентами системы от режимов экструзии при различных скоростях экструдирования и протяженности активирующих в двухчервячном экструдере зон были проанализированы методом ИК-спектроскопии. В качестве испытуемой системы использовали смесь, содержащую по 8% целлюлозы и ПАН–МС и 84% ММО [59]. Для сравнения были исследованы механические смеси целлюлоза–(ПАН–МС)–ММО того же фазового состава, полученные простым механическим смешением твердых реагентов без воздействия на них сдвигового деформирования. Все спектры смесей были приведены к одинаковой базовой линии и отнормированы по полосе скелетных колебаний ММО 1009 см^{-1} для того, чтобы оценить влияние скорости экструзии на изменения в спектрах. На рис. 15 представлены спектры исходной и активированной при разных скоростях экструзии смеси в сравнении со спектром ММО. Как видно, эти спектры не являются суперпозицией спектров исходных систем. Для большей визуализации и более полного анализа состояние системы в зависимости от степени деформационного воздействия проведена детализация полученного спектра (рис. 16).

В спектрах, активированных при разных скоростях экструзии образцов наблюдается рост интенсивности полос валентных колебаний —OH целлюлозы при 3368 и 3306 см^{-1} (рис. 16а) и полос либрационных колебаний воды при ММО, связанной с ПАН–МС и целлюлозой, при 779 и 665 см^{-1} (рис. 16в) с повышением от скорости перемешивания. Интенсивность полосы от нитрильной группы ПАН–МС в спектрах активированных смесей сильно (более чем в 4 раза) падает по сравнению со спектром исходной смеси (рис. 16б) и при этом растет интенсивность полос 2197 и 2299 см^{-1} , которые можно отнести к нитрильным группам разной степени поляризации. Полоса 1730 см^{-1} от валентных колебаний связи C=O (акрилатные звенья в составе ПАН) практически исчезает в спектре активированной смеси, но неожиданно появляются и растут по интенсивности с увеличением скорости экструзии полосы от амидных групп

при 1677 см^{-1} и имидных и (или) ангидридных при 1762 и 1790 см^{-1} .

Следовательно, при увеличении деформации сдвига в твердофазной системе целлюлоза–(ПАН–МС)–ММО наряду со специфическими взаимодействиями между твердофазными реагентами и ММО протекают также глубокие химические превращения нитрильных групп в ПАН–МС. Как правило, гидролиз нитрильных групп протекает в жидких фазах только при повышенных температурах, что полностью соответствует кинетическим особенностям твердофазных реакций, согласно которым в твердой фазе в условиях деформации сдвига константа скорости реакций на несколько порядков больше, чем в жидкой фазе [2]. Выявленные зависимости свидетельствуют о том, что с увеличением степени деформационного воздействия возрастают поляризуемость и соответственно реакционная активность функциональных групп сокомпонентов системы, т.е. существует корреляция между величиной механического нагружения и физико-химическим откликом.

Эволюция взаимодействий, возникающих между полимерами и растворителем при получении растворов и формовании была рассмотрена и на композиционных волокнах состава 60% ПАН–40% целлюлозы, сформованных в различных режимах при 120°C , с помощью ИК-метода [59, 60].

На рис. 17 представлены ИК-спектры двух образцов: образец, полученный сразу после получения эмульсии (1) и образец, сформованный после термостатирования эмульсии в течение 30 мин (2), зарегистрированные при комнатной температуре. Спектры смесевых волокон сохраняют все характеристические полосы полимеров, однако спектры смесевых волокон, имеющие одинаковый состав, но различную предысторию, существенно различаются между собой. В спектре образца волокна 2, полученного после термостатирования в течение 30 мин при 120°C (на рис. 17а, спектр 2) происходит осязаемое снижение интенсивности и небольшое смещение максимума полосы валентных колебаний OH -связей целлюлозы при 3378 см^{-1} в область длинных волн.

Данный эффект является признаком, подтверждающим участие гидроксильных групп целлюлозы в образовании новых водородных связей, помимо тех, что уже присутствуют в самой целлюлозе. Интенсивная широкая полоса, принадлежащая связи C—O—C целлюлозы при 1038 см^{-1} (рис. 17б) в спектре образца смесевых волокон 1, расщеплена по сравнению со

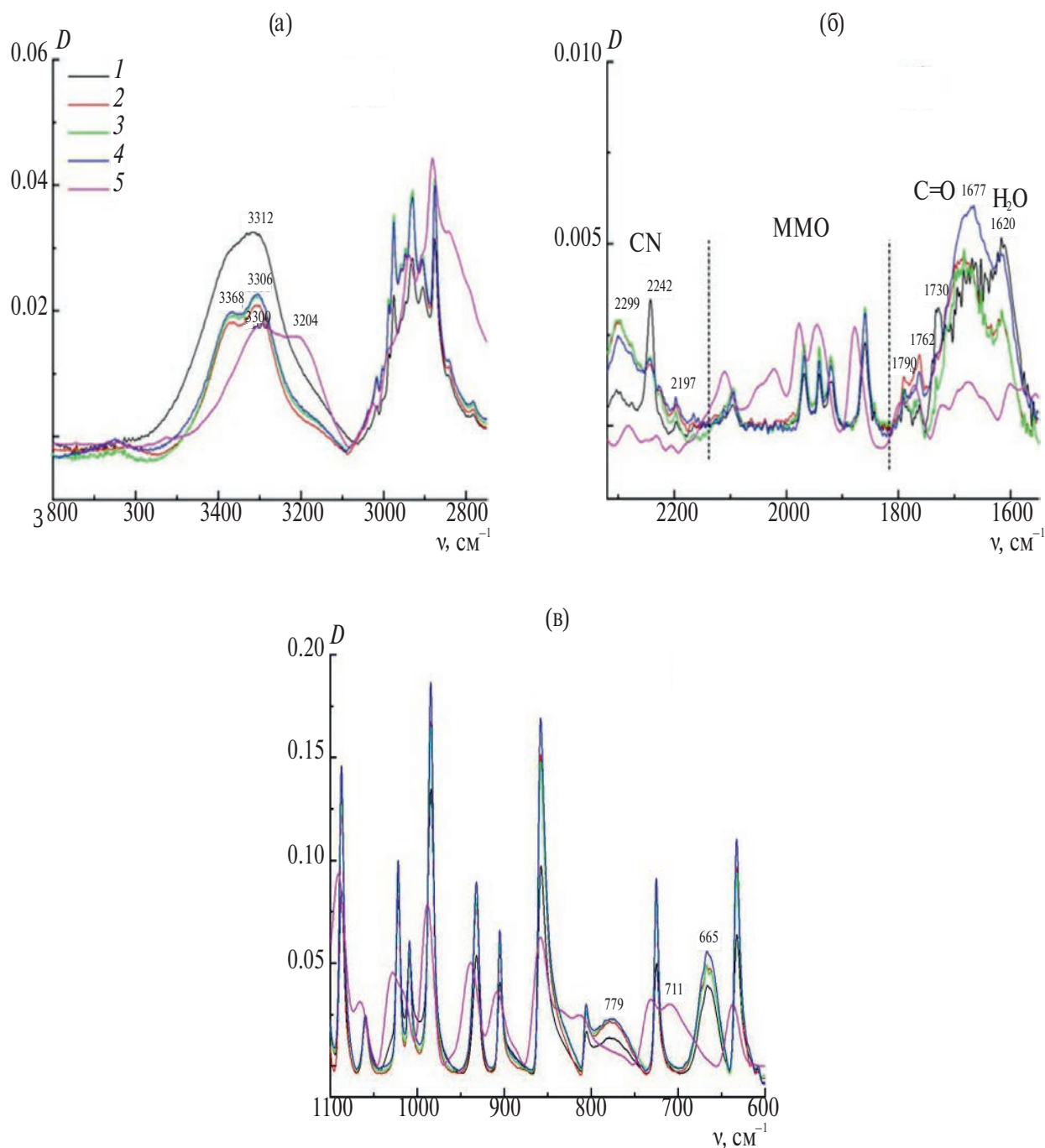


Рис. 16. Детализация спектра рис. 15. Пояснения в тексте.

спектром самой целлюлозы, а в спектре волокна 2 данная полоса становится менее интенсивной и с другой степенью расщепления, что также подтверждает значительную степень ассоциации ОН-групп с функциональными группами ПАН–МС. Достаточным доказательством формирования новых водородных связей целлюлозы конкретно с эфирными группами ПАН–МС

является факт изменения относительной интенсивности полосы валентных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ при 1732 см^{-1} в составе метилакрилатной группы ПАН–МС. Так, в образце 1 интенсивность полосы при 1732 см^{-1} падает (рис. 17), а в образце 2 она практически исчезает и проявляется только в виде очень небольшого плеча на вновь появившейся полосе при 1683 см^{-1} .

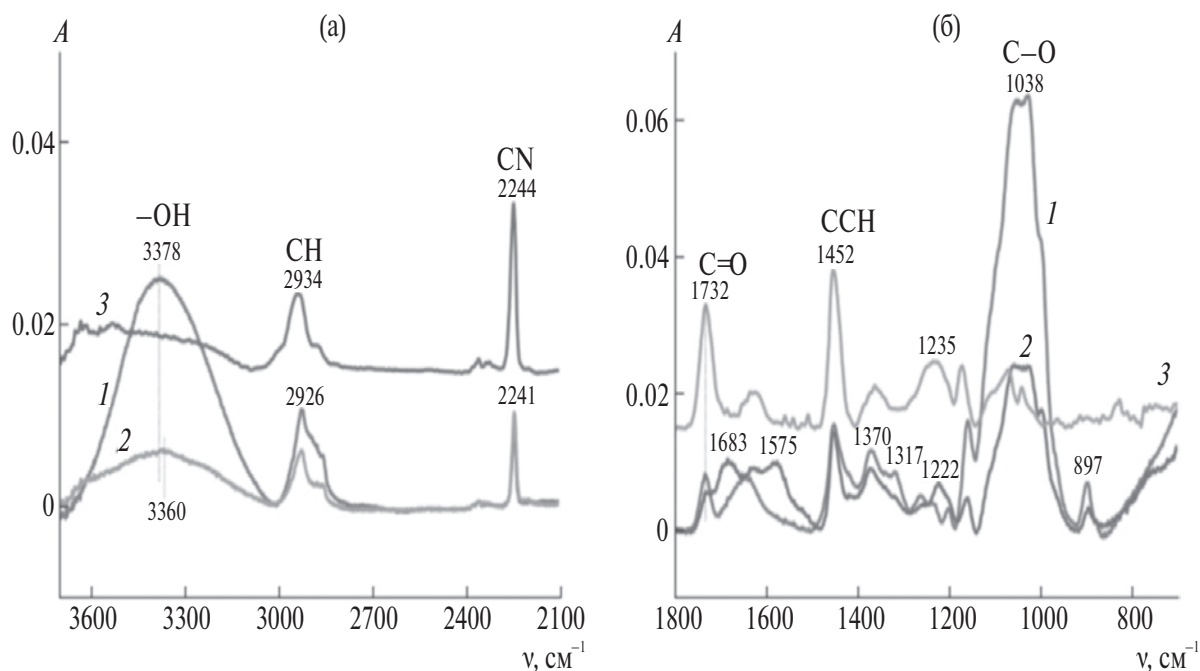


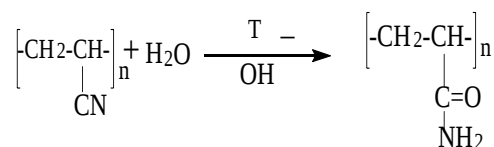
Рис. 17. Сравнение ИК-спектров смесевых волокон 60% ПАН–МС–40% целлюлозы, сформованных при 120°C из 18%-ных растворов сразу после перехода в вязкотекучее состояние (1), после термостатирования в течение 30 мин при 120°C и ПАН–МС (3) в области валентных колебаний ОН, СН и $-\text{C}\equiv\text{N}$ -групп (а) и в области валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ (б).

Наиболее реакционноспособные метилсульфонатные группы сополимера ПАН–МС, которые поглощают ИК-излучение в области 800–1100 cm^{-1} , в смесевых образцах, к сожалению, не обнаруживаются, так как они полностью перекрываются интенсивными полосами валентных колебаний ОН-групп целлюлозы, вследствие чего их вклад в систему реализующихся водородных связей пока не обсуждается.

Между тем, наряду с новой полосой 1683 cm^{-1} в спектре волокон 2 появляется еще одна полоса 1575 cm^{-1} , они достаточно хорошо соотносятся с полосами Амид I и Амид II в первичных амидах [59]. Данные изменения вследствие перехода от спектра образца 1 к спектру образца 2 могут быть объяснены протеканием во время термостатирования эмульсии, одновременно с формированием новых водородных связей, и реакции гидролиза ограниченного числа нитрильных групп в ПАН–МС с образованием амидных групп:

Количество образующихся амидных звеньев можно оценить по сравнению интенсивностей полос Амид I (1683 cm^{-1}) и полосы 1732 cm^{-1} от связей $\text{C}=\text{O}$ в метилакрилатных звеньях в составе ПАН–МС. Известно, что интенсивность полосы 1680 cm^{-1} в спектре акриламида в 2.3 раза выше интенсивности полосы в 1735 cm^{-1} в спектре

метилакрилата, так что при равных интенсивностях этих полос в спектре сополимера молярное содержание амидных звеньев будет в 2.3 раза меньше, чем звеньев метилакрилата. В спектре смесевых волокон (рис. 17б) интенсивность полосы 1680 cm^{-1} (от амидных звеньев) в 1.8 раза выше, чем интенсивность полосы 1735 cm^{-1} (от метила-



крилатных 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 легко образуют водородные связи с гидрофильными ОН-группами целлюлозы. Такие нековалентные связи между сложноэфирными или амидными группами ПАН и гидроксильными или

гликозидными группами целлюлозы могут возникать либо напрямую, либо как показали квантово-химические расчеты в работе [49]. Возникновение небольшого числа нековалентных, достаточно прочных сшивок между цепями полимеров ПАН–МС и целлюлозы приводит к изменению конформации полимерных цепей, тем более, что участки цепей, не связанных водородными связями, за счет различий в гидрофильности будут отталкиваться друг от друга. Сложные структурные превращения, происходящие в исследуемых смесевых растворах при различных условиях, должны предопределять структуру и свойства полученных гибридных волокон.

Методом РСА была исследована их структура, и соответствующие дифрактограммы приведены на рис. 18. Для волокон Лиоцелл основные рефлексы находятся в угловых положениях $2\theta \sim 12.1^\circ$, $\sim 20.1^\circ$ и $\sim 21.5^\circ$ и соответствуют кристаллографическим плоскостям (101), (10 $\bar{1}$) и (002) (на рисунке отмечены черным пунктиром), что соответствует фазе целлюлозы II (регенерированная целлюлоза), т.е. никаких структурных превращений целлюлозы на молекулярном уровне в присутствии ПАН–МС не происходит.

На дифрактограмме волокон собственно ПАН–МС присутствуют два рефлекса при $2\theta = 16.9^\circ$ ($d = 0.524$ нм) и $2\theta = 29.4^\circ$ ($d = 0.303$ нм), а также широкий рефлекс в области 25.7° , отмеченные красным пунктиром. В смесевых волокнах угловое положение характеристических рефлексов полимеров не меняется, меняется только их интенсивность с изменением

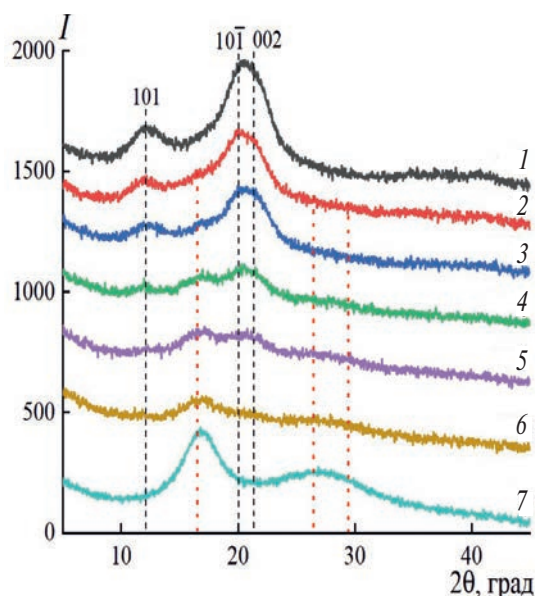


Рис. 18. Экваториальные дифрактограммы композиционных волокон, сформированных из 18%-ных смесевых растворов с содержанием ПАН 0 (1), 30 (2), 40 (3), 60 (4), 70 (5), 90 (6) и 100% (7).

фазового состава волокна. Ввиду того, что по представленным дифрактограммам достаточно сложно проследить тонкие изменения отношения интенсивностей основных рефлексов, а, согласно данным ИК-исследований, увеличение содержания ПАН приводит к аморфизации целлюлозы, были определены индексы кристалличности целлюлозы и длины кристаллитов в зависимости от количества ПАН в композиционных волокнах. На рис. 19 представлены зависимости степени кристалличности и размера

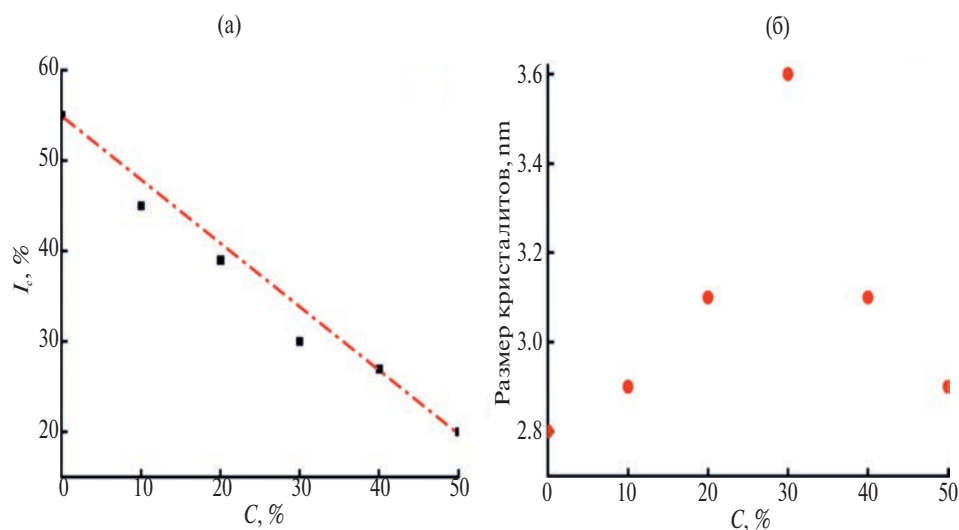


Рис. 19. Зависимости степени кристалличности (а) и размеров кристаллитов целлюлозы (б) от содержания ПАН в композитном волокне.

кристаллитов целлюлозы от содержания ПАН в композитном волокне. Как видно на рис. 19а, при введении полиакрилонитрила в целлюлозу индекс кристалличности снижется линейно.

Оценку размеров кристаллитов целлюлозы проводили по уравнению Шеррера для рефлекса, соответствующего плоскости (10 $\bar{1}$) [61]. Традиционно структура целлюлозных волокон, полученных из растворов в ММО, в том числе и волокна Орцел [10], сформированного по твердофазному ММО-процессу, характеризуется повышенными значениями как степени кристалличности, так и размерами кристаллитов в продольном направлении. Введение ПАН–МС в целлюлозу способствует сначала увеличению размеров кристаллитов, а при увеличении доли сополимера более 30% их размеры начинают уменьшаться, т.е. концентрационная зависимость имеет экстремальный вид. По всей видимости, такое поведение системы обусловлено обсужденным выше эффектом межмакромолекулярного взаимодействия, которое до содержания ПАН в системе ниже 30% не влияет на характер самоупорядочения макромолекул целлюлозы, а выше

30% его влияние возрастает, аморфизируя и изменяя конформации макроцепей. При этом индекс кристалличности падает, приводя к уменьшению размеров кристаллитов в продольном направлении при ориентации в процессе формования.

Морфология композиционного волокна с высоким содержанием ПАН представлена на рис. 20.

В отличие от целлюлозных волокон Лиоцелл или Орцел, в которых высокая продольная ориентация как кристаллитов, так и аморфных участков способствует формированию фибрилл размером, не превышающим 0.08–0.1 мкм, со столь плотной упаковкой, что они не проявляются на поперечных срезах волокон, полученные композитные волокна характеризуются более крупной гетерогенной слоистой текстурой, сформированной скорее микроволокнами размером порядка 1 мкм, а не фибриллами. Микроволокна также гетерогенны и состоят из множества ориентированных, фибриллярных субъединиц. Поверхность волокна бороздчатая из-за выступающих на поверхность микроволокон, а поперечное сечение, в целом, круглое. Трудно однозначно утверждать о фазовых составах образующихся структур, но

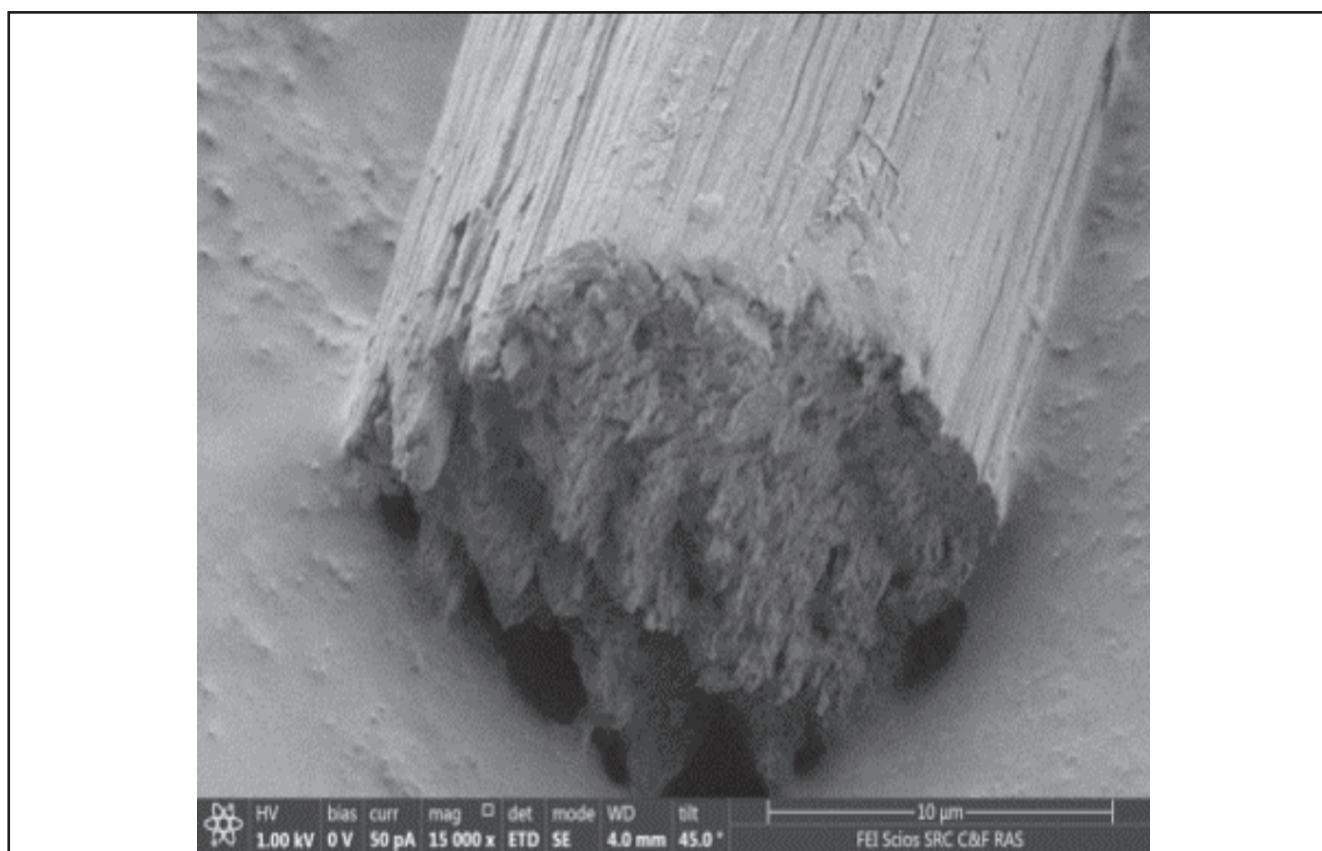


Рис. 20. Микрофотография композиционного волокна, сформованного из 18%-ного смесового раствора 60% целлюлозы–40% ПАН–МС.

выделенные после удаления ПАН фибриллы целлюлозы, во-первых, подтверждают электронно-донорно-акцепторную (ЭДА)-природу макромолекулярных связей, во-вторых, сохранение их прочностных свойств на достаточно высоком уровне подтверждают достоверность высказанного ранее механизма, согласно которому макромолекулы ПАН взаимодействуют с поверхностными функциональными группами целлюлозных структурных агрегатов.

Все полученные в работах данные свидетельствуют о высокой эффективности твердофазной активации исследуемых систем, обеспечивающей высокую степень взаимодействия между полимерами. При пиролизе композитов целлюлозы и ПАН–МС образовавшиеся между полимерами ЭДА-связи превращаются в ковалентные, формируя *in situ* сшитые сополимеры целлюлозы и ПАН, что может быть важным позитивным фактором в процессе получения из них углеродных волокон.

Полученные сополимеры целлюлозы и ПАН–МС, имеющие фиксированную пространственную структуру, потенциально можно также использовать для создания гидрогелей широкого назначения. Безусловно, эти направления требуют проведения детальных исследований.

Проведенный комплекс исследований позволяет, рассмотрев особенности поведения исследуемых систем целлюлоза–ММО с различными полимерами в процессах механоактивации при деформации сдвига, превращения в раствор, формирования и структурных особенностей гибридных волокон, выделить основные факторы, определяющие направления регулирования структуры целлюлозы. Так, основной особенностью системы целлюлоза (ПМФИА, ЖК-полимеры, полиуретаны)–ММО является энергетически сильное взаимодействие полимеров с ММО, приводящее к образованию кристаллосольватов ММО–полимер и определяющее все дальнейшие структурные превращения системы по стадиям процесса. Непосредственных взаимодействий между полимерами в эмульсии не происходит, они взаимодействуют через молекулы растворителя, создавая тем самым определенные стерические препятствия и направляя структурообразование макромолекул целлюлозы по механизму, аналогичному формированию мезоморфного упорядочения целлюлозы в присутствии молекул ММО (ситуация неполного фазового распада при формировании).

В случае добавления к системе целлюлоза–ММО различных по реакционной активности по отношению к ММО и целлюлозе сополимеров ПАН

в процессе твердофазной механоактивации и далее по всем стадиям процесса между компонентами системы происходят специфические взаимодействия и структурно-химические превращения. Причем, как это рассмотрено достаточно подробно, потенциальная энергия возникающих специфических взаимодействий между целлюлозой и ПАН–АК при содержании ПАН–АК до 3% недостаточно высока для существенного изменения механизма структурирования как целлюлозы, так и ПАН–АК. Полученные гибридные волокна, сохраняя прочностные показатели, приобретают высокие деформационные свойства.

В системе целлюлоза–(ПАН–МС)–ММО, подобно системе целлюлоза–ПМФИА–ММО, макромолекулы ПАН–МС демонстрируют высокое сродство и к воде и к ММО, но в отличие от системы с ПМФИА, в которой, как показали ИК-исследования механической смеси исходных полимеров, непосредственных связей между полимерами не образуется, в системе целлюлоза–(ПАН–МС) между –ОН-группами целлюлозы и функциональными группами ПАН возникают новые водородные связи. Это означает, что в условиях механической активации целлюлозы и ПАН происходит определенная переассоциация –ОН-связей целлюлозы от взаимодействия с себе подобными в макромолекулах целлюлозы к комплементарным (амидным, эфирным, карбоксильным) уже в макромолекулах видоизмененного ПАН–МС в растворе ММО.

Таким образом, проведенный комплекс исследований, расширяя существующие представления о реакционной способности твердых органических веществ под воздействием деформации сдвига, позволил решить важные аспекты целлюлозной проблемы:

– установить, что основным регулятором структуры целлюлозы в растворах ММО является высокое сродством к ММО вводимых добавок полярных синтетических полимеров, благодаря которому в растворе полимеры взаимодействуют с целлюлозой только через молекулы растворителя, нарушая тем самым алгоритм структурообразования макромолекул целлюлозы, реализуя на промежуточных стадиях мезоморфное состояние.

– предложить механизмы взаимодействия сополимеров ПАН различной природы с ММО, а также целлюлозы и сополимеров ПАН с ММО на различных стадиях получения смесевых композиций от стадии механоактивации до перехода в текущее состояния и формирования;

— доказать ЭДА-взаимодействие и структурно-химические превращения между компонентами системы целлюлоза-сополимеры ПАН-ММО на всех стадиях процесса получения гибридных волокон, благодаря которому многокомпонентная система приобретает псевдосшитый характер, причем глубина и степень структурных превращений предопределяется природой ПАН;

— при пиролизе полученных волокон нековалентные связи между ассоциатами целлюлозы и сополимеров ПАН превращаются в ковалентные, образуя *in situ* сшитые сополимеры целлюлозы и ПАН, что необходимо иметь в виду в процессе получения из них углеродных волокон.

Большой вклад в успешное развитие работы был внесен С.З. Роговиной и С.Н. Зеленецким.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
- Ениколопов Н.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3. С. 586.
- Enikolopov N.S., Wolfson S.A., Nepomnjaschie A.I., Nikolskie V.G., Teleshov V.A., Filmakova V.A. Pat. 4607797 USA. 1986.
- Ениколопан Н.С., Акопян Е.Л., Кечекьян А.С., Никольский В.Г., Стырикович Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2362.
- Ениколопан Н.С., Акопян Е.Л., Никольский В.Г. // Док. АН СССР. 1982. Т. 266. № 4. С. 889.
- Franks N.F., Varga J.K. Pat. 4290815 USA. 1979.
- Turbak A.F., Hammer R.B. // Solvent Spun Rayon, Modified Cellulose Fibers and Derivatives/Ed. by A. F. Turbak Washington: Am. Chem. Soc. 1977. № 58. P.12.
- Hudson S.M., Cuculo J.A. // J. Macromol. Sci. 1980. V.18. № 1. P. 1.
- McCorsley C.C., Varga J.K. Pat. 4246211 USA. 1981.
- Голова Л.К. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 1. С. 49.
- Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 397.
- Ениколопан Н.С., Фридман М.Л. // Док. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 379.
- Голова Л.К., Куличихин В.Г., Папков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. Р. 1795.
- Голова Л.К., Васильева Н.В., Бородин О.Е., Роговина С.З., Зеленецкий С.Н. Папков С.П. Пат. 2075560 С1 Россия. 1994.
- Голова Л.К. Пат. 1645308 Россия. 1991
- Голова Л.К. // Хим. волокна. 1996. № 1. С. 13.
- Chanzy H., Noe P., Paillet M., Smith P. // Appl. Polym. Sci., Polym. Symp. 1983. № 37. P. 239.
- Chanzy H., Nawrot S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys Ed. 1982. V. 20. P. 1909.
- Платонов В.А., Белоусов Ю.Я., Зенков И.Д., Пожалкин Н.С., Куличихин В.Г. // Хим. волокна. 1983. № 1. С. 27.
- Блейшмидт Н.В., Древал В.Е., Бородин О.Е., Голова Л.К., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1511.
- Kulichikhin V.G., Dreval V.E., Shatalova A.M., Golova L.K., Bilibin A. Yu. // Polymer Science A. 2002. V. 44. № 12. P. 1336.
- Bilibin A.Y., Zuev V.V., Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem. Rapid. Commun. 1986. V. 6. P. 601.
- Palchikova E.E., Makarov I.S., Vinogradov M.I., Golova L.K., Shambilova G.K., Kulichikhin V.G. // Polymer Science B. 2021. V.63. № 6. P. 833.
- Zenkov I.D., Golova L.K., Borodina O.E. // Proc. of the All-Union Scientific Conference on Chemistry, Technology, and Use of Cellulose and Its Derivatives. Mytishchi, 1990, P. 233.
- Борисова Т.И., Афанасьева Н.В., Буриштейн Л.Л., Бородин О.Е., Голова Л.К. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1326.
- Иовлева М.М., Смирнова В.Н., Белоусов Ю.Я., Папков С.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 749.
- Иовлева М.М. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 808.
- Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
- Папков С.П., Белоусов Ю.Я., Куличихин В.Г. // Хим. волокна. 1983. № 3. С. 8.
- Gilbert R., Patton P.A. // Progr. Polym. Sci. 1983. V. 9. P. 115.
- Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
- Navard P., Haudin J.M. // Brit. Polym. J. 1980. № 12. P. 1137.
- Blachot J.F., Brunet N., Navard P., Cavaillé J.Y. // Rheologica Acta. 1998. V. 37. № 2. P. 107.
- Голова Л.К., Бородин О.Е., Рудинская Г.Я., Папков С.П. // Хим. волокна. 2001. № 2. С. 52.
- Голова Л.К., Бородин О.Е., Кузнецова Л.К., Любова Т.А., Крылова Т.Б. // Хим. волокна, 2000. № 4. С. 14.
- Иовлева М.М., Гойхман А.Ш., Бандурян С.И., Папков С.П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 11. С. 803.
- Голова Л.К., Васильева Н.В., Бородин О.Е., Милькова Л.П., Папков С.П. // Тез. докл. Междунар. конф. по лиотропным кристаллам. Иваново, 1993. С. 45.
- Голова Л.К., Васильева Н.В., Бородин О.Е., Папков С.П. // Тез. докл. Всерос. симп. по жидкокристаллическим полимерам Черноголовка, 1995. С. 72.

39. *Khanchich O.A., Golova L.K., Borodina O.E., Krylova T.V., Loshadkin D.V.* // Polymer Science. A. 2002. V. 43. № 7. P. 766.
40. *Wunderlich B., Grebowicz J.* // Adv. Polym. Sci. 1984. V.60–61. P. 2.
41. *Golova L.K., Makarov I.S., Plotnikova E.P., Shambilova G. Sh., Tereshin A.K., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science A. 2009. V. 51. № 3. P. 283.
42. *Golova L.K., Makarov I.S., Matukhina E.V., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 11. P. 1209.
43. *Golova L., Makarov I., Kuznetsova L., Plotnikova E., Kulichikhin V.* // Cellulose – Fundamental Aspects/ Ed. by T. G. M. Van De Ven. Rijeka: InTech, 2013. P. 303.
44. *Golova L.K., Makarov I.S., Vinogradov M.I., Kuznetsova L.K., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 6. P. 756.
45. *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.
46. *Shlyahin A.V., Nifant'ev I.E., Bagrov V.V., Lemenovskii D.A., Tavtorkin A.N., Timashev P.S.* // Green Chem. 2014. V. 16. P. 1344.
47. *Kulichikhin V., Golova L., Makarov I., Bondarenko G., Makarova V., Ilyin S., Skvortsov I., Berkovich A.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 92. P. 326.
48. *Makarov I.S., Golova L.K., Bondarenko G.N., Anokhina T.S., Dmitrieva E.S., Levin I.S., Makhatova V.E., Galimova N.Z., Shambilova G.K.* // Membranes. 2022, V. 12. P. 297.
49. *Feldstein M.M., Kiseleva T.I., Bondarenko G.N., Kostina J.V., Singh P., Cleary G.W.* // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V.112. P. 1142.
50. *Kulichikhin V.G., Golova L.K., Makarov I.S., Vinogradov M.I., Berkovich A.K., Golubev Y.V.* // J. Text. Eng. Fash. Technol. 2017. V. 3. P. 593.
51. *Makarov I.S., Golova L.K., Kuznetsova L.K., Shljakhtin A.V., Nifant'ev I.E., Kulichikhin V.G.* Pat. 2541473 RF. 2015.
52. *Nelson M.L., O'Connor R.T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1964. V.8. P. 1311.
53. *Nelson M.L., O'Connor R.T.* // Appl. Polym. Sci. 1964. V.8. P. 1325.
54. *Куличихин В.Г., Голова Л.К., Егоров Ю.А., Виноградов М.И., Зуев К.В., Азанов М.В., Дьяченко Л.Р., Шульженко Д.В., Бессонова И.Ю.* Пат. 2787619 Россия. 2022
55. *Куличихин В.Г., Голова Л.К., Зуев К.В., Шабеко А.А., Азанов М.В., Дьяченко Л.Р., Шульженко Д.В., Бессонова И.Ю.* Пат. 214665 Россия. 2022.
56. *Kulichikhin V.G., Golova L.K., Makarov I.S., Bondarenko G.N., Makarova V.V., Ilyin S.O., Skvortsov I.U., Berkovich A.K.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 92. P. 326.
57. *Golova L.K., Makarov I.S., Vinogradov M.I., Kuznetsova L.K., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 6. P. 756.
58. *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.
59. *Vinogradov M.I., Makarov I.S., Golova L.K., Bondarenko G.N., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science A. 2023. V. 65. № 3. P. 280.
60. *Vinogradov M.I., Golova L.K., Makarov I.S., Bondarenko G.N., Levin I.S., Arkharova N.A., Kulichikhin V.G.* // Materials. 2023. V. 16. P. 5843.
61. *Gindl W., Keckes J.* // Polymer. 2005. V. 46. P. 10221.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С ГРАФИТОМ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2024 г. А. А. Атаханов^{а, *}, Н. Ш. Ашуров^а, Ж. Тураев^а,
М. Абдуразаков^а, Н. Р. Ашуров^а, С. Ш. Рашидова^а, А. А. Берлин^б

^аИнститут химии и физики полимеров

Академии наук Республики Узбекистан

100128 Ташкент, ул. Кадыри, 76

^бИнститут химической физики им. Н.Н. Семёнова

Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4

*e-mail: a-atakhonov@yandex.com

Поступила в редакцию 23.01.2024 г.

После доработки 15.02.2024 г.

Принята к публикации 01.03.2024 г.

Методом электроспиннинга получены нановолокна на основе полиакрилонитрила с графитом. Изучена структура, а также термические и электрические свойства нановолокон. Показано влияние реологических характеристик растворов и условий процесса электроспиннинга на структуру нановолокон. Выявлены изменения надмолекулярных структурных характеристик нановолокон при электроформовании.

DOI: 10.31857/S2308112024020058, EDN: MYVOQM

Благодаря своей морфологии, структуре и специфическим свойствам нановолокна находят широкое применение при получении материалов с уникальными эксплуатационными характеристиками (высокая прочность, гибкость, тепло- и химическая стойкость и другие). В настоящее время электроспиннинг является самым передовым способом получения нановолокон из самых различных полимеров [1–5]. Электроспиннинг обеспечивает простой подход к формированию волокон диаметром от нанометровых до субмикронных размеров с высокой степенью ориентации и управляемыми свойствами [6, 7]. На сегодняшний день нановолокна используются в различных областях промышленности, в качестве катализаторов [8–11], каркасов для тканевой инженерии [12], агентов доставки лекарств [13, 14], антибактериальных препаратов для раневых повязок [15], материалов, чувствительных к суперпарамагнитным полям, фильтр-материалов, армирующих наполнителей нанокомпозитов [16].

Волокна полиакрилонитрила представляют собой наиболее распространенный вид промышленно освоенных карбоцепных синтетических волокон [17, 18]. Это связано с особыми свойствами волокон ПАН: низким коэффициентом теплопроводности, пушистостью, объемностью, которые делают волокна ПАН практически равноценными заменителями шерсти [19]. Кроме того, данный полимер при определенных условиях обладает способностью к циклизации, что определяет такой ассортимент производства ПАН, как технический жгут, используемый в качестве сырья для углеродных волокон [20].

Также представляют как научный, так и практический интерес композитные материалы на основе ПАН с различными наполнителями, в том числе содержащие графит. ПАН-графитные композиты обладают уникальными свойствами, такими как высокая удельная прочность и жесткость, высокая теплопроводность

и электропроводность, а также устойчивость к коррозии. Эти свойства делают ПАН-графитные композиты перспективными материалами для различных технических и промышленных приложений.

В настоящей работе выявлены условия электроформования нановолокон полиакрилонитрила в присутствии частиц диспергированного графита, изучено влияние характеристик растворов и условий электроспиннинга на структуру нановолокон, а также исследованы электрические и термические свойства нановолокон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили полиакрилонитрил (Открытое акционерное общество “Навои-азот” (Узбекистан), молекулярная масса 152×10^3) и графит (“Sigma Aldrich”, содержание углерода 99%, размер частиц 44 мкм ($\geq 99\%$)).

Смесь полимерного раствора с графитом приготавливали следующим образом: 0.8 г графита диспергировали в 5 мл диметилформамида в течение 20 мин в ультразвуковом диспергаторе (УЗДН-2Т) при частоте 44 кГц, затем дисперсию графита добавляли к предварительно приготовленному 8% раствору ПАН в ДМФА и перемешивали в течение 2 ч. Были приготовлены два состава, отличающиеся массовым содержанием графита: ПАН : графит (95 : 5) и ПАН : графит (50 : 50).

Поведение растворов исследовали в сдвиговом потоке, генерированном в системе коаксиальных цилиндров на приборе “Реометр MCR 92” (“Anton Paar”, Austria) при температуре 25, 30, 35, 40, 45, 50 и 55°C. Реологические данные обрабатывали с помощью программного обеспечения RheoCompass. Продольное течение суспензии генерировали в капиллярном вискозиметре Кувшинского.

Нановолокна на основе композита ПАН с графитом формовали на приборе “NanoNC eS-robots” (“NanoNC Co. Ltd”, Korea) в следующих условиях: напряжение 15–27 кВ, расход раствора 10–45 мкл/мин, температура камеры 25–40°C, расстояние между анодом и катодом 10–15 см.

Морфологию поверхности образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM – EVO MA 10 (“Zeiss”, Germany). Ускоряющее напряжение 10.00 кВ, рабочее расстояние 8.5 мм. Изображения в различных масштабах были получены с использованием программного обеспечения SmartSE M.

ИК-спектроскопические исследования выполняли на приборе ИК-Фурье “Inventio-S” (“Bruker”, Germany) в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} , разрешение 4 см^{-1} , соотношение сигнал: шум 30000: 1, скорость сканирования 16 спектров в секунду.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре “Miniflex 600” (“Rigaku”, Япония) с монохроматизированным CuK_α -излучением с длиной волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ при напряжении 40 кВ и силе тока 15 мА. Образцы исследовали в виде нетканых материалов. Съемку выполняли в интервале углов $2\theta = 2^\circ - 40^\circ$. Дифрактограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения SmartLab Studio II; использовали фиксированные щели, имеющие угол 1.25° . Эксперименты проводили в режиме отражения (Брегг–Брентано), применяя метод Ритвелда (Rietveld method) и функцию псевдо-Войта.

Термический анализ образцов выполняли на синхронном термоанализаторе “STA PT1600” (“LINSEIS”, Германия) методами термогравиметрии, дифференциальной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения проводили воздушной атмосфере в динамическом режиме со скоростью нагревания 10°C/мин в интервале температур 25–800°C. На основе кривых термического анализа с помощью компьютерной программы Linseis TA Evaluation Software оценивали энтальпию плавления образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование реологических свойств растворов ПАН и их смесей с графитом в сдвиговых и продольных полях показало, что кривые течения носят неньютоновский характер, обусловленный деформационным упорядочением макромолекул ПАН с частицами графита в широком диапазоне градиентов скорости сдвигового поля (рис. 1).

Зависимость эффективной вязкости η_{eff} от градиента скорости сдвигового поля $\dot{\gamma}$ определена для изучаемых систем в широком температурном диапазоне. С использованием формулы Френкеля–Эйринга $\ln \eta_{\text{eff}} = \ln A + E_a/RT$ рассчитана энергия активации вязкого течения E_a , равная 17.02 кДж/моль для исходного ПАН, 17.03 кДж/моль для композиции ПАН–графит (95 : 5) 17.33 кДж/моль для композиции ПАН–графит (50 : 50). Значение энергии активации вязкого течения показывает отсутствие специфических взаимодействий макромолекул ПАН с частицами графита.

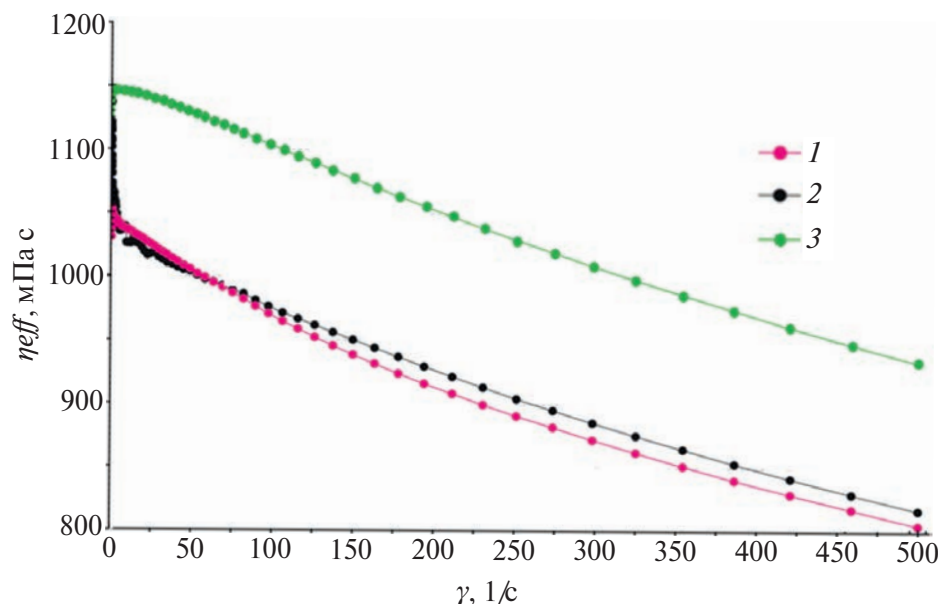


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости η_{eff} от градиента скорости сдвигового поля γ в полулогарифмических координатах: 1 – ПАН, 2 – ПАН–графит (95 : 5), 3 – ПАН–графит (50 : 50) в ДМФА. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

При продольном течении суспензии также обнаружено выраженное неньютоновское течение (рис. 2), причиной которого является ориентационное упорядочение макромолекул в ламинарном продольном поле. Об этом свидетельствует достижение высокого коэффициента ориентации макромолекул ($\beta = 0.6–0.8$), который был косвенно измерен методом двулучепреломления.

Из кривых, приведенных на рис. 2, следует, что в области градиента скорости $\gamma = 20–100 \text{ с}^{-1}$ наблюдается резкое повышение коэффициента ориентации макромолекул β . от 0.10 до 0.75,

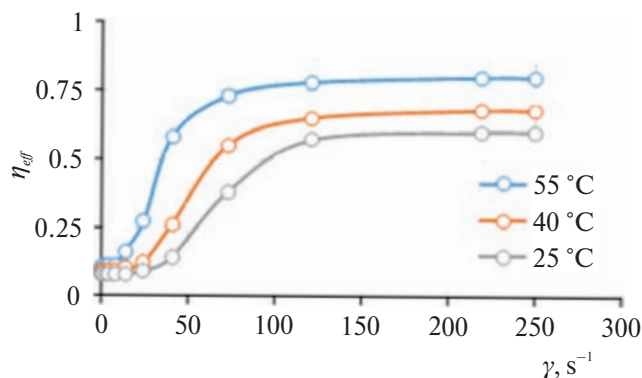


Рис. 2. Зависимость коэффициента ориентации макромолекул β от градиента скорости продольного поля γ для суспензии ПАН–графит (50 : 50) в ДМФА при температуре 25 (1), 40 (2) и 55 °C (3).

характерное для динамических фазовых переходов клубок–развернутая цепь первого рода. В области $\gamma > 100 \text{ с}^{-1}$ развернутые макромолекулы практически сохраняют достигнутые ориентированные состояния в продольном поле. Повышение температуры способствует снижению межмолекулярных взаимодействий, что препятствует достижению высокой степени ориентации макромолекул в продольном потоке.

На электронно-микроскопических снимках (рис. 3) наблюдаются волокна с размерами от 100 до 600 нм, причем в композициях видны неравномерно распределенные нано- и микрочастицы графита. В композиции ПАН–графит (50 : 50) частицы графита крупнее, что может быть связано с агломерацией частиц.

ИК-спектроскопические исследования нановолокон выявили некоторые изменения в интенсивности и положении полос поглощения ПАН после добавления графита. Как видно на спектрах (рис. 4), повышение содержания графита в образцах способствует появлению полос поглощения в области около 2850 см^{-1} и уменьшению интенсивности полос поглощения в области волновых чисел 2240 и 1735 см^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ показал, что дифрактограммы нановолокон ПАН резко отличаются от дифрактограмм исходного образца и от дифрактограмм нановолокон из композиции

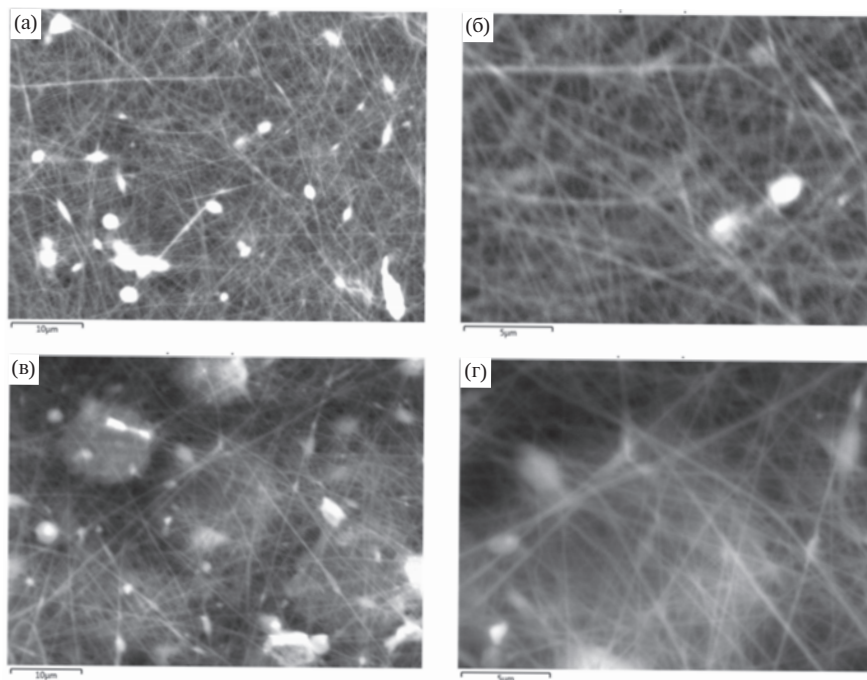


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки композиций нановолокон ПАН с графитом в соотношении 95 : 5 (а, б) и 50 : 50 (в, г).

ПАН–графит (50 : 50) (рис. 5). В процессе электроспиннинга под действием сильного электрического поля происходит ориентационное структурообразование, которое сопровождается скручиванием цепей [21, 22].

В нановолокнах наблюдаются изменения показателей кристаллической структуры, т.е. интенсивности I и ширины области когерентного

рассеяния, межплоскостных расстояний, а также размеров кристаллитов [23, 24]. На дифрактограммах нановолокон ПАН присутствуют кристаллические рефлексы с максимумами при $2\theta = 8.49^\circ$, 17.03° , 22.38° , 25.6° и 28.37° . Наиболее интенсивный максимум (при угле $2\theta = 17.03^\circ$) относится к кристаллографическому рефлексу (200). Нановолокна имеют орторомбическую кристаллическую сингонию с параметрами решетки $a = 3.14 \text{ \AA}$,

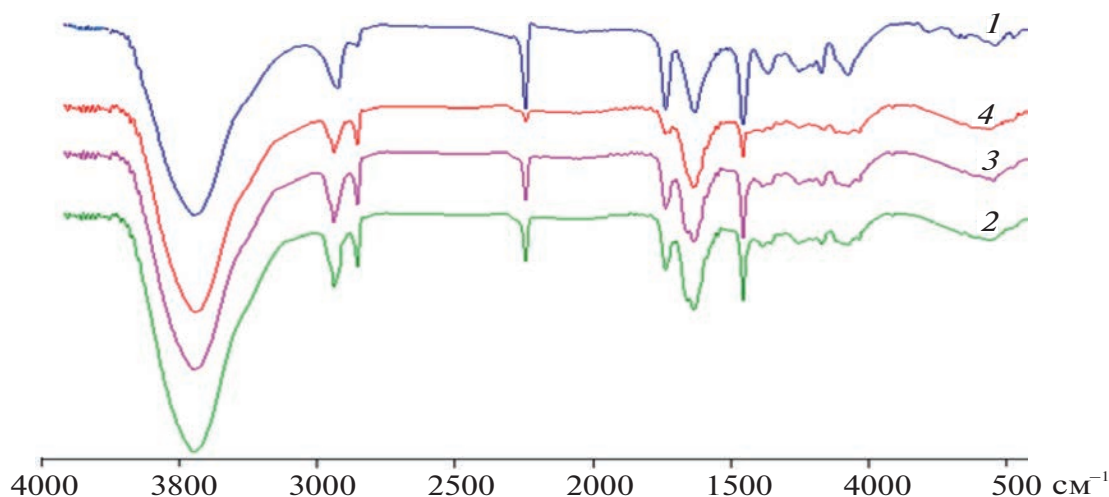


Рис. 4. ИК-спектры образцов ПАН и его композиции с графитом: 1 – исходный ПАН; 2 – нановолокна ПАН; 3, 4 – нановолокна из композиции ПАН : графит = 95 : 5 (3) и 50 : 50 (4).

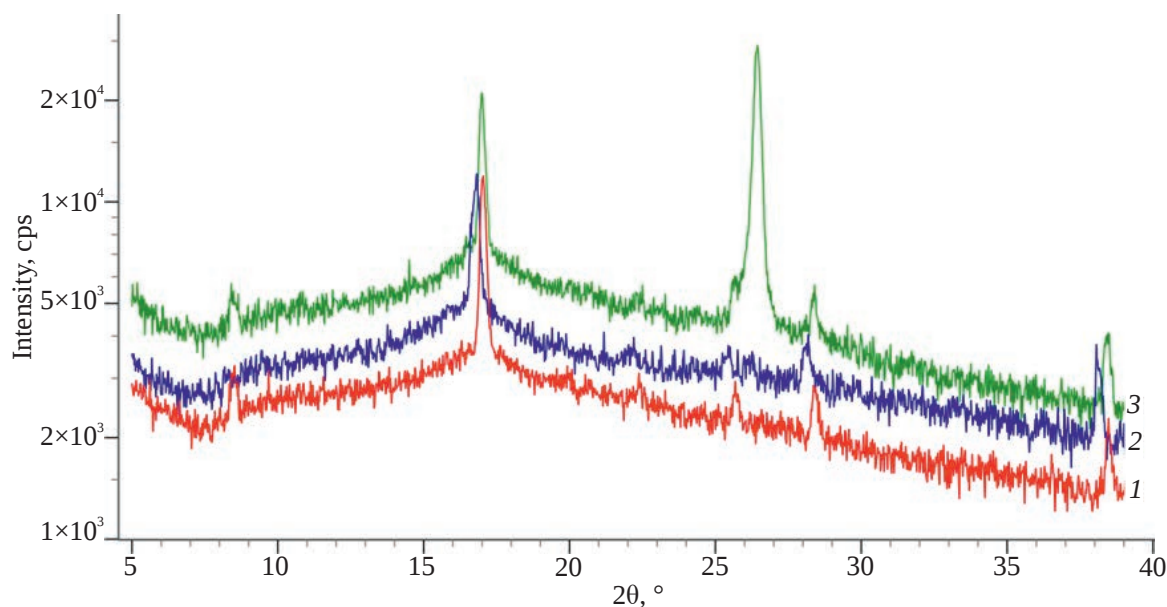


Рис. 5. Дифрактограммы образцов ПАН и его композиции с графитом: 1 – нановолокна ПАН; 2, 3 – нановолокна из композиции ПАН : графит = 95 : 5 (2) и 50 : 50 (3).

$b = 10.4 \text{ \AA}$, $c = 2.39 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$. Наблюдается также вторая фаза с параметрами решетки $a = 2.70 \text{ \AA}$, $b = 2.70 \text{ \AA}$, $c = 10.41 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 120.00^\circ$, обладающая гексагональной сингонией (рис. 5).

На дифрактограммах нановолокон ПАН–графит присутствуют все кристаллические рефлексы, относящиеся к нановолокнам ПАН, а также кристаллический рефлекс при $2\theta = 26.4^\circ$, соответствующий графиту. Как следует из данных, графит имеет гексагональную сингонию с параметрами

решетки $a = 2.46 \text{ \AA}$, $b = 2.46 \text{ \AA}$, $c = 6.72 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 120.00^\circ$.

На дифрактограммах нановолокон композитов ПАН–графит наиболее интенсивный максимум наблюдается при угле $2\theta = 26.4^\circ$, который относится к кристаллографическому рефлексу (002) графита с гексагональной сингонией (рис. 5). Добавление графита приводит к увеличению степени кристалличности полимера. Это может быть связано с тем, что графит способствует ориентации

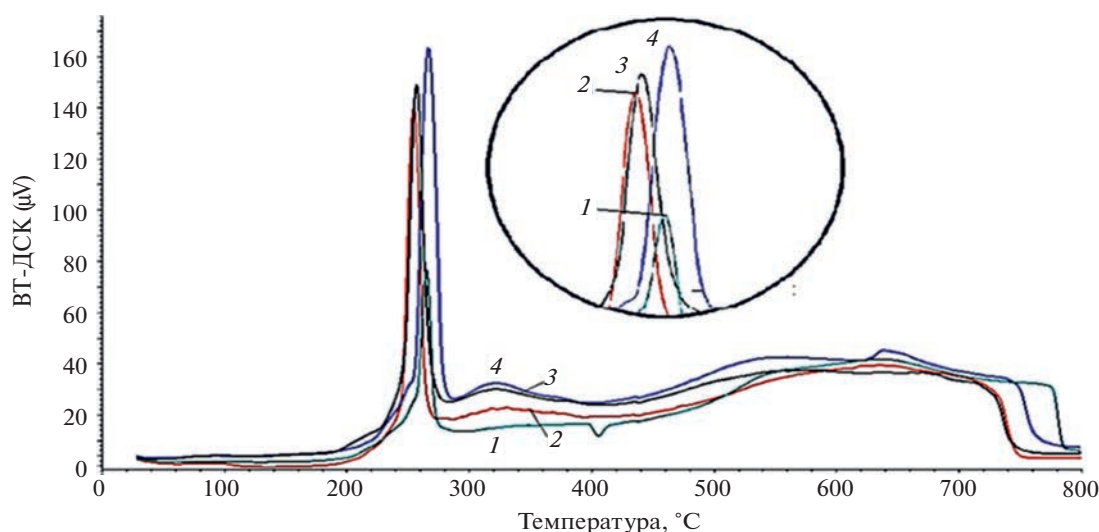


Рис. 6. Кривые ДСК исходного волокна ПАН (1), нановолокна ПАН (2), нановолокна ПАН : графит = 95 : 5 (3) и 50 : 50 (4) с увеличенным фрагментом в области протекания процесса циклизации.

макромолекул под действием электростатического поля. Двумерный графит или же графен во время формирования нановолокон из композитов ПАН–графит остается между ориентированными паракристаллическими доменами, что приводит к увеличению степени кристалличности.

Исследования термических характеристик волокон ПАН показали, что термограммы исходного волокна ПАН характеризуются наличием экзотермического эффекта с максимумом при 266.4°C, а также умеренными (с 290 до 500°C) и относительно сильными (с 500 до 720°C) деструкционными процессами гетерогенного характера (рис. 6) [25–27].

Большое содержание добавленного графита приводит к дополнительному восстановлению термостойкости, частичному подавлению циклизации (причиной которого может быть сильное уменьшение доли ПАН) и активизации деструкционных процессов.

По результатам обработки экспериментальных термограмм в табл. 1 приведены характеристики влияния электропрядения и добавок частиц графита на термическое поведение волокнистого полиакрилонитрильного материала.

В табл. 2 по данным динамической термогравиметрии представлены температуры исследованных образцов при фиксированных величинах потери массы, с помощью которых можно оценить их относительную термостойкость. Эти данные могут представить интерес с практической точки зрения, так как при температурах, близких к 300°C, потери массы невелики и еще не приводят к сильным разрушениям.

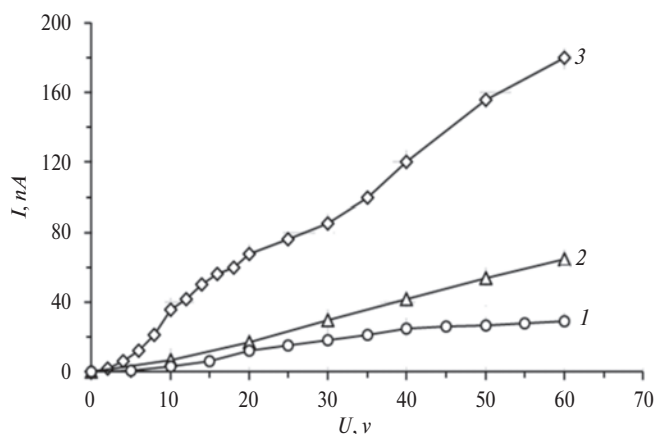


Рис. 7. Зависимость постоянного тока I от напряжения U для нановолокон на основе ПАН (1), композита ПАН : графит = 95 : 5 (2) и 50 : 50 (3).

Термостойкость исследованных образцов оценивали по термогравиметрическим кривым. В связи с тем, что измерения проводились в воздушной среде, точнее следует говорить о стойкости образцов к термоокислительной деструкции. Ее определяли характеристическими температурами T_{25} , T_{30} , T_{35} , T_{40} , T_{50} и T_{60} , при которых происходит потеря 25, 30, 35, 40, 50 и 60% массы в одних и тех же условиях эксперимента (скорость нагревания, среда и т.д.) [28].

Сравнительный анализ электропроводности в зависимости от состава образцов показал, что электрический ток, протекающий в электрической цепи, линейно увеличивается с ростом электрического напряжения (рис. 7). Повышение содержания графита в образцах способствует

Таблица 1. Влияние электропрядения и добавок графита на процесс циклизации волокнистого полиакрилонитрильного материала

Образец	Температура максимума T_{max} , °C	Температурный интервал ΔT , °C	Интенсивность пика (при T_{max}) I , мкВ	Потеря массы Δm , %
Исходное волокно ПАН	266.4	18.2	71	6
Нановолокно ПАН	255.9	28.2	137	19
Нановолокно ПАН : графит = 95 : 5	259.0	16.7	147	14
Нановолокно ПАН : графит = 50 : 50	267.7	22.1	163	9

Таблица 2. Температуры образцов, отвечающие фиксированным значениям потери массы

Образец	T_{25} , °C	T_{30} , °C	T_{35} , °C	T_{40} , °C	T_{50} , °C	T_{60} , °C
Исходное волокно ПАН	489.0	532.5	543.7	550.1	583.0	616.4
Нановолокно ПАН	318.5	410.9	461.3	498.7	550.9	575.2
Нановолокно ПАН : графит = 95 : 5	422.2	476.5	503.4	525.7	559.5	583.9
Нановолокно ПАН : графит = 50 : 50	457.9	497.6	515.6	531.0	538.4	557.1

увеличению электрического тока в цепи. Это показывает, что электропроводность образцов напрямую зависит от содержания графита.

Таким образом, изучены реологические свойства растворов ПАН и его композитов с графитом и определены энергии активации вязкого течения. Получены нановолокна на основе ПАН и его композитов с графитом и выявлено, что нановолокна имеют диаметры от 100 до 600 нм; в композитах наблюдаются также нано- и микрочастицы графита. Присутствие графита способствует увеличению термической стойкости и электропроводности нетканых материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Iijima S. // Nature. 1991. V. 354. P. 56.
- Alosime E.M. // Nanoscale Res. Lett. 2023. V. 18. № 12.
- Bhat G.S. // J. Nanomater. Mol. Nanotechnol. 2016. V.5. № 1.
- Hagewood J.F. // Int. Fiber J. 2004. V. 19. P.48.
- Reneker D.H., Chun I. // Nanotechnology. 1996. V. 7. P. 216.
- Dzenis Y.A. // Science. 2004. V. 304. № 5679. P.1917.
- Greiner A., Wendorff J.H. // Angew. Chem. Int. Ed.. 2007. V. 46. P.5670.
- Yu Z., Borg O., Chen D., Enger B.C., Frøseth V., Rytter E., Wigum H., Holmen A. // Catal. Lett. 2006. V. 109. P.43.
- Tiwari A., Dhakate S.R. // Int. J. Biol. Macromol. 2009. V. 44. № 5. P.408.
- Singha A.S., Rana R.K. // Adv. Mater. Lett. 2010. V. 1. P. 156.
- Chen L., Pang X., Yu G., Zhang J. // Adv. Mater. Lett. 2010. V. 1. № 1. P. 75.
- Yoshimoto H., Shina Y.M., Teraia H., Vacanti P. // Biomaterials. 2003. V. 24. P. 2077.
- Zeng J., Xu X., Chen X., Liang Q., Bian X., Yang L., Jing X. // J. Control. Release. 2003. V. 92. № 3. P. 227.
- Yu D.G., Zhu L.M., White K., White C.B. // Health. 2009. V. 1. № 2. P. 67.
- Pornsopone V., Supaphol P., Rangkupan R., Tantayanon S. // J. Polym. Res. 2007. V. 14. P. 53.
- Kim K., Luu Y.K., Chang C., Fang D., Hsiao B.S., Chu B., Hadjiargyrou M. // J. Control. Release. 2004. V. 98. № 1. P. 47.
- Huang Z.H., Zhang Y.Z., Kotaki S., Ramakrishna S. // Compos. Sci. Technol. 2003. V. 63. № 15. P. 2223.
- Филатов И.Ю., Филатов Ю.Н., Якушкин М.С. // Вестн. МИТХТ. 2008. Т. 3. № 5. С. 3.
- Zhang L., Aboagye A., Kelkar A., Lai C., Fong H. // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P.463.
- Rahaman M.S.A., Ismail A.F., Mustafa A. // Polym. Degrad. Stab. 2007. V. 92. № 8. P. 1421.
- Kholmuminov A.A., Ashurov N.Sh., Yunusov M.Yu., Yugai S.M., Ashurov N.R., Rashidova S.Sh. // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 1. P. 39.
- Kim C., Yang S. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 6. P. 1216.
- Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Наука, 1961.
- Мартинов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.
- Wendland W.W. Thermal Methods of Analysis. New York: Wiley, 1974.
- Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
- Ивлев В.И., Фомин Н.Е., Юдин В.А., Окин М.А., Панькин Н.А. // Термический анализ. Саранск: Изд-во Мордовского ун-та, 2017. Ч. 1.
- Практикум по физике и химии полимеров/ Под ред. В.Ф. Куренкова М.: Химия, 1990. С. 253.

МОРФОЛОГИЯ РЕАКТОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

© 2024 г. Е. Е. Старчак^{а,*}, Т. М. Ушакова^а, С. С. Гостев^а, И. А. Маклакова^а,
Д. Н. Втюрина^а, Ю. А. Гордиенко^а, И. И. Арутюнов^б, Л. А. Новокшенова^а

^аФедеральный исследовательский центр химической физики

им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

^бФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»

119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

*e-mail: star2004i341@rambler.ru

Поступила в редакцию 01.04.2024 г.

После доработки 23.05.2024 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

Исследованы реакторные полимерные композиции на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ с $M_w = 1000$ кг/моль и низкомолекулярного ПЭВП с $M_w = 48$ кг/моль, полученные в одностадийной полимеризации этилена в присутствии бинарной каталитической системы. Содержание фракции низкомолекулярного ПЭВП в композициях составляло от 6.3 до 29 мас. %. С применением метода ДСК определены температуры плавления и кристаллизации, содержание кристаллической фазы для указанных материалов. Полученные данные свидетельствуют о вероятности образования со-кристаллов между сегментами макромолекул в композициях сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП. Проведено исследование насцентных композиций методом РСА в широких углах для выяснения влияния содержания фракции низкомолекулярного ПЭВП на кристаллическую фазу сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП, размеры ламелей в направлениях, перпендикулярных плоскостям 110 и 200. Изучение и сравнение вязкоупругих свойств сверхвысокомолекулярного ПЭ, низкомолекулярного ПЭВП и реакторных композиций на их основе методом ДМА также позволило выявить модифицирующее действие фракции низкомолекулярного ПЭВП на кристаллическую и аморфную фазы композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП.

DOI: 10.31857/S2308112024020068, EDN: MYRNOY

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых полимерных материалов на основе полиолефинов с комплексом улучшенных технологических и эксплуатационных характеристик является важной и актуальной задачей. Бимодальные полимер-полимерные композиции на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ с $M_w \geq 10^6$ г/моль привлекают широкое внимание исследователей [1–3]. Сверхвысокомолекулярный ПЭ благодаря своей высокой молекулярной массе имеет уникальный комплекс эксплуатационных свойств, таких как высокие механическая прочность, ударная прочность и диэлектрические свойства, высокое поглощение энергии, химическая инертность и стойкость

к растворителям, износостойкость, низкий коэффициент трения и т.д. [4, 5]. Этот перспективный материал применяется в различных отраслях промышленности для медицинских изделий, защитной одежды, транспорта, материалов специального назначения и спортивных товаров [4]. Из-за особенностей надмолекулярной структуры сверхвысокомолекулярный ПЭ обладает высокой вязкостью расплава и не может быть переработан в изделия по технологиям, обычно применяемым для термопластов [4, 6]. В связи с расширением сфер применения сверхвысокомолекулярного ПЭ возрастают требования к изделиям из данного материала. Поэтому важной задачей является повышение как технологических, так и эксплуатационных свойств сверхвысокомолекулярного ПЭ.

Традиционный метод улучшения перерабатываемости сверхвысокомолекулярного ПЭ — создание смесей с широким бимодальным молекулярно-массовым распределением путем введения в его матрицу полиолефинов с высокой текучестью методом смешивания расплавов компонентов. Использование ПЭВП с низкой молекулярной массой для модификации свойств сверхвысокомолекулярного ПЭ является актуальным и перспективным благодаря идентичности структур молекулярных цепей сверхвысокомолекулярного ПЭ и низкомолекулярного ПЭВП. Многие авторы, используя классические экспериментальные методы, такие как ДСК, РСА, ДМА и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), сообщали о совместимости компонентов механических полиэтиленовых смесей сверхвысокомолекулярного ПЭ с низкомолекулярным ПЭВП [7–9]. Во множестве работ обсуждается влияние характеристик компонентов на морфологию и связанные с ней механические свойства полимерных смесей, полученных методом смешения в расплаве [10–12].

Для создания композиций на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ наиболее эффективно применение “реакторных” методов. К ним относится метод полимеризационного наполнения для введения в матрицу сверхвысокомолекулярного ПЭ минеральных наполнителей для улучшения эксплуатационных свойств этого полиолефина и получения на его основе материалов со специальными свойствами [13–15]. Применение двухстадийных процессов полимеризации этилена с использованием на каждой стадии одной и той же каталитической системы [16–18] и одностадийной полимеризации этилена в присутствии комбинации двух и более катализаторов разного типа [19–21] является эффективным и актуальным для получения реакторных полимер-полимерных композиций на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ с улучшенными эксплуатационными и технологическими свойствами.

Ранее в одностадийной полимеризации этилена в присутствии тандем каталитической системы, состоящей из цирконоценового и постметаллоценового прекатализаторов $rac\text{-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ и $((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCCCH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$, активированных метилалюмоксаном (MAO), нами были получены бимодальные реакторные полимерные композиции на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ с $M_w = 1000$ кг/моль и низкомолекулярного ПЭВП с $M_w = 48$ кг/моль [19]. Установлено, что полимерные композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП характеризуются

равномерным распределением фракций и имеют высокие деформационно-прочностные свойства, зависящие от содержания низкомолекулярного ПЭВП. В отличие от немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ ряд композиций обладает текучестью даже при нагрузках 10 и 5 кг, что позволяет перерабатывать материал высокопроизводительными методами [22].

Цель настоящей работы — исследование модифицирующего действия низкомолекулярной фракции на морфологию реакторных композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП. С применением методов РСА, ДСК и ДМА изучены физико-механические свойства чистых сверхвысокомолекулярного ПЭ, низкомолекулярного ПЭВП, а также их реакторных композиций в зависимости от процентного содержания низкомолекулярной фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали сверхвысокомолекулярный ПЭ с $M_w = 1000$ кг/моль, синтезированный на цирконоценовом катализаторе $rac\text{-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, и линейный низкомолекулярный ПЭВП с $M_w = 48$ кг/моль, синтезированный на постметаллоценовом катализаторе $((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCCCH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2/\text{MAO}$ [19], а также реакторные полимерные композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП, полученные в одностадийной полимеризации этилена на тандем катализаторе,

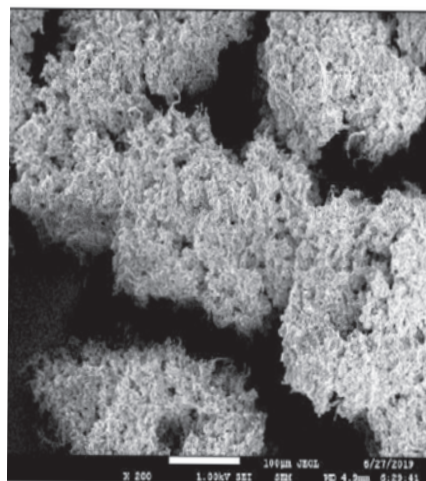


Рис. 1. СЭМ-изображение частиц композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП с содержанием низкомолекулярного ПЭВП 21.3 мас. %. Увеличение 200.

включающем указанные цирконоценовый и постметаллоценовый компоненты. Образцы реакторных полимерных композиций содержали от 6 до 29 мас. % низкомолекулярного ПЭВП. Деформационно-прочностные свойства композиций и СЭМ-изображения поверхности частиц подробно описаны в работе [19]. Частицы композиций представляли собой рыхлые агломераты размером 100–200 мкм со средним размером субчастиц 10–30 мкм (рис. 1).

Исследование полимерных продуктов

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Тепловые характеристики полимеров регистрировали с использованием дифференциального сканирующего калориметра “DSC 204 F1 Phoenix”, “NETZSCH-Gerätebau GmbH”. Порошки нацентных полимеров нагревали до 160°C при скорости 10°C/мин, охлаждали при той же скорости до комнатной температуры с регистрацией экзотермических кривых и температуры кристаллизации (начало T_n и пик T_k). Затем образцы нагревали при скорости 10°C/мин для получения эндотерм плавления, из которых оценивали и температуру плавления $T_{пл}$ при втором нагревании. Погрешность измерения температуры на данном приборе составляет 0.1°C, погрешность при определении энтальпии плавления и энтальпии кристаллизации не превышает 5%. Степень кристалличности ($\chi^{ДСК}$, %) устанавливали путем сравнения энтальпии плавления образца при втором плавлении с энтальпией плавления идеального кристалла полиэтилена ($\Delta H_{100} = 293$ Дж/г) [23] по формуле

$$\chi^{ДСК} = (-\Delta H_{пл}/-\Delta H_{100}) \times 100. \quad (1)$$

Относительную кристалличность $\chi_k^{ДСК}$ рассчитывали по данным экзотермических (цикл охлаждения) кривых ДСК по формуле

$$\chi_k^{ДСК} = \Delta H_k / \Delta H_{100}, \quad (2)$$

где ΔH_k – энтальпия кристаллизации образца в цикле охлаждения.

Используя уравнения (3) и (4) [24], находили величины V_z , коррелирующие со скоростью зарождения:

$$\Delta t = t_{нач} - t_{пик}. \quad (3)$$

Здесь $t_{нач}$ – начальное время образования кристаллов в минутах, $t_{пик}$ – время пика кристаллизации в минутах

$$V_z = \chi_k^{ДСК} / \Delta t, \text{ мин}^{-1}. \quad (4)$$

Рентгеноструктурный анализ нацентных образцов полимерных композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/ низкомолекулярный ПЭВП. Анализ проводили с помощью дифрактометра “RIGAKU SmartLab-3” (Япония) (CuK_α -излучение, диапазон 2θ составляет 5°–80°). Пробы наносили на кремниевую подложку с “нулевым фоном”. Идентификацию фаз осуществляли с использованием картотеки программного обеспечения SmartLab. Параметры L и d рассчитывали автоматически прибором для каждого пика на рентгенограмме. Для расчета d использовали уравнения Брегга и формулу Шеррера для L . Погрешность в определении параметров кристаллической решетки составила 0.001 нм. Погрешность прибора при определении толщины ламелей не превышала 2%. Степень кристалличности образцов определяли из интенсивности рассеяния в координатах $I_s(s)$ после соответствующего разделения рефлексов в программном пакете Origin Lab.

Динамический механический анализ. Динамический механический анализ спрессованных из расплава образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ, низкомолекулярного ПЭВП и реакторных полимерных композиций на их основе проводили с применением многофункционального анализатора “Netzsch”, Germany, модель DMA-242 C. Модули потерь E'' для каждого образца получены как функции температуры в диапазоне от –140 до +130°C при амплитуде растяжения 0.1%, фиксированной частоте 1 Гц и при скорости нагревания 2°C/мин. Образцы шириной 5 и длиной 20 мм вырезали из пластин с толщиной 0.3–0.5 мм, изготовленных методом горячего прессования при 190°C и давлении 10 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение тепловых характеристик сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП методом ДСК

Методом ДСК определены тепловые характеристики при втором плавлении (температуры плавления $T_{пл}$, энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$ и степени кристалличности $\chi^{ДСК}$ для сверхвысокомолекулярного ПЭ, низкомолекулярного ПЭВП и композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП с различным содержанием низкомолекулярного ПЭВП (табл. 1).

Видно, что $T_{пл}$ немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ (136°C) выше, чем

у чистого низкомолекулярного ПЭВП (133°С). Это связано с большой разницей в длине полимерных цепочек сверхвысокомолекулярного ПЭ и низкомолекулярного ПЭВП, что приводит к различиям в надмолекулярной структуре полимеров. Длинные молекулы сверхвысокомолекулярного ПЭ участвуют в большом количестве

в аморфной области которой присутствуют туго натянутые связующие цепи [10, 27].

Единичные пики плавления и сдвиг $T_{пл}$ композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП в низкотемпературную область относительно сверхвысокомолекулярного ПЭ свидетельствуют о присутствии в компози-

Таблица 1. Тепловые характеристики сверхвысокомолекулярного ПЭ, низкомолекулярного ПЭВП и композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП

Опыт, №	Содержание низкомолекулярного ПЭВП в реакторных композициях, мас. %	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	$\chi^{дск}, \%$
1	0	136.0/136	203/154	69.3/52.5
2	6.3	136.4/135	197/191	67.2/65.2
3	21.3	134.1/133	200/218	68.2/74.4
4	29.0	131.0/132	190/210	64.8/71.7
5	100.0	132.0/133	209/243	71.3/83.0

Примечание. В числителе – первое плавление, в знаменателе – второе.

кристаллитов, увеличивая плотность связующих цепей в аморфной области, и требуется больше энергии, чтобы разрушить сложную надмолекулярную структуру сверхвысокомолекулярного ПЭ [25, 26]. С другой стороны, согласно работам [10, 27], аморфная фаза низкомолекулярного ПЭВП с $M_w = 48$ кг/моль, которая в 20 раз ниже молекулярной массы сверхвысокомолекулярного ПЭ, содержит туго натянутые, а не рыхлые перепутанные проходные цепи. Вытянутые проходные цепи низкомолекулярного ПЭВП, находясь в более напряженном состоянии, передают эти напряжения на кристаллиты, что приводит к уменьшению температуры плавления низкомолекулярного ПЭВП относительно сверхвысокомолекулярного ПЭ.

Ранее нами было показано, что все исследуемые реакторные композиции, полученные в полимеризации этилена с tandem катализатором, имеют единичные пики плавления [19]. При увеличении содержания фракции низкомолекулярного ПЭВП от 6.3 до 29 мас. % происходит снижение температуры плавления реакторных композиций (табл. 1). По-видимому, это связано с модификацией аморфной фазы композиций введением в запутанный сверхвысокомолекулярный ПЭ фракции низкомолекулярного ПЭВП,

в которых с различным содержанием низкомолекулярного ПЭВП одной кристаллической фазы. Это указывает на хорошую совместимость компонентов в реакторных полимерных композициях и образование со-кристаллов при участии сегментов макромолекул сверхвысокомолекулярной и низкомолекулярной фракций [7–9]. Явление со-кристаллизации известно для механических и реакторных смесей сверхвысокомолекулярного ПЭ с низкомолекулярным ПЭВП [10, 28, 29], а также с сополимерами этилена с высшими α -олефинами [30, 31].

Из данных табл. 1 видна разница в степени кристалличности немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ ($\chi^{дск} = 52.5\%$) и чистого низкомолекулярного ПЭВП ($\chi^{дск} = 83\%$). Увеличение доли низкомолекулярного ПЭВП в композициях сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП приводит к увеличению этой характеристики реакторных смесей. Причем композиции, включающие 21.3 и 29 мас. % низкомолекулярного ПЭВП, содержали 74.4 и 71.7% кристаллической фазы соответственно, что отличалось от этой характеристики материалов, рассчитанной по правилу аддитивности (соответственно 59.0 и 61.3%). Такие отклонения

Таблица 2. Кристаллизация композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП

Опыт, №	Содержание низкомолекулярного ПЭВП в реакторных композициях, мас. %	Первый цикл кристаллизации			
		$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{кр}, \text{Дж/г}$	$V_3, \text{мин}^{-1} \%$
1	0	124.1	124.1	95.51	0.79
2	6.3	124.0	124.0	121.6	0.96
3	21	121.2	121.2	145.4	1.10
4	29	121.2	121.2	154.4	2.10
5	100	121.3	121.3	179.0	2.40

от правила аддитивности известны для механических смесей сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭВП [32, 33].

Поведение образцов при кристаллизации анализировали по температурам начала T_n и пика кристаллизации T_k , а также энтальпии кристаллизации $\Delta H_{кр}$ в цикле охлаждения. Из данных, представленных в табл. 2, видно, что T_k немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ (120°C) выше, чем у чистого низкомолекулярного ПЭВП (118.8°C) благодаря отмеченной ранее разнице в их надмолекулярной структуре. Кристаллизация полимера представляет собой комбинацию зарождения кристаллов и их роста [26, 33]. По мнению М. Ahmad с соавторами [26], поскольку длинные цепочки сверхвысокомолекулярного ПЭ имеют тенденцию к спутыванию, они могут “замерзнуть” и образовывать кристаллические зародыши при более высокой температуре, что приводит к повышению температуры кристаллизации относительно низкомолекулярного ПЭВП.

Уменьшение содержания сверхвысокомолекулярного ПЭ при введении в него фракции низкомолекулярного ПЭВП приводит к снижению T_k композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП с приближением к $T_{кр}$ низкомолекулярной фракции (табл. 2, рис. 2). Из данных табл. 2 также следует, что величины V_3 , коррелирующие со скоростью зародышеобразования в чистых сверхвысокомолекулярном ПЭ и низкомолекулярном ПЭВП, составляют соответственно 0.79 и 2.4 мин^{-1} . При обогащении композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП низкомолекулярной фракцией наблюдается тенденция к повышению V_3 , что коррелирует с изменением степени

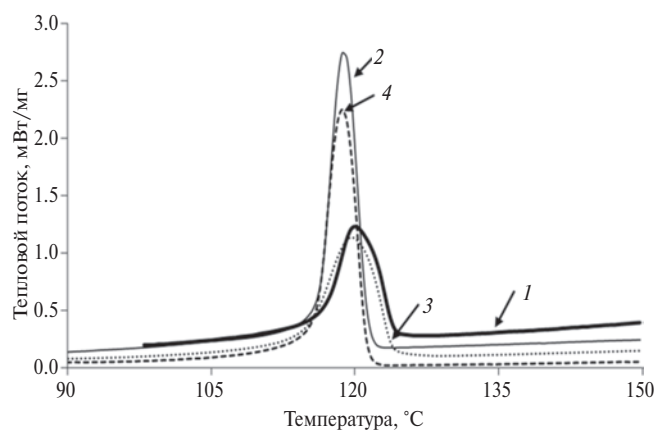


Рис. 2. Термограммы кристаллизации сверхвысокомолекулярного ПЭ, низкомолекулярного ПЭВП и реакторных композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП с содержанием низкомолекулярного ПЭВП 0 (СВМПЭ) (1), 100 (2), 6.3 (3) и 29 мас. % (4). Для наглядности рисунка термограмма кристаллизации композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП, содержащей 21.3 мас. % низкомолекулярного ПЭВП, не представлена.

кристалличности композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП.

Рентгеноструктурный анализ

Процентное содержание кристаллических областей и структура кристаллических частиц в наэцентных сверхвысокомолекулярном ПЭ, низкомолекулярном ПЭВП и композициях сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП были определены с использованием метода РСА в широких углах. На дифрактограммах (рис. 3) наблюдаются сильные рефлексы 110 и 200,

соответствующие орторомбической кристаллической фазе полиэтилена.

В ряде случаев присутствовали очень слабые рефлексы полиэтиленовой моноклинной кристаллической фазы, которая в полиэтиле-

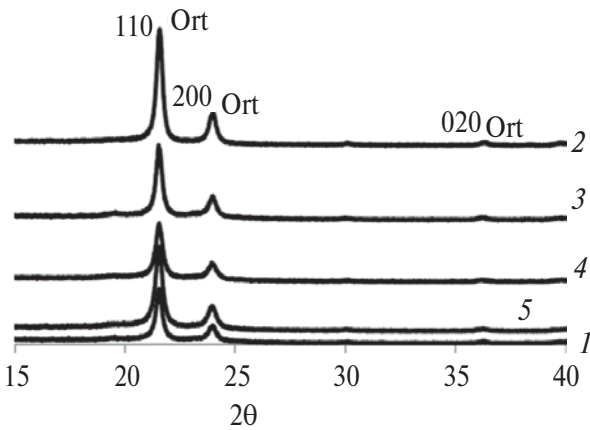


Рис. 3. Дифрактограммы рентгеновского рассеяния наскентных образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ (1), низкомолекулярного ПЭВП (2) и композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП с содержанием низкомолекулярного ПЭВП 6.3 (3), 21.3 (4), 29 мас. % (5).

не является термодинамически нестабильной и превращается в стабильную орторомбическую фазу [34]. Были определены степени кристалличности χ^{PCA} , рассчитанные как отношение интенсивности рассеяния от кристаллической фазы к суммарной интенсивности рассеяния от кристаллической и аморфной фаз, а также

межплоскостные расстояния d , соответствующие наблюдаемым отражениям, и размеры ламелей $L_{лам}$ в направлениях, перпендикулярных плоскостям 110 и 200.

По данным РСА, как и по результатам изучения морфологии немодифицированных компонентов смесей сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП методом ДСК при втором плавлении (табл. 1), степень кристалличности наскентного сверхвысокомолекулярного ПЭ ниже (60.2%), чем низкомолекулярного ПЭВП (62.1%). Это, как уже отмечалось, может быть связано с различиями в надмолекулярной структуре, в основном в концентрации переплетенных проходных молекул в аморфной фазе чистых сверхвысокомолекулярном ПЭ и низкомолекулярном ПЭВП. Введение низкомолекулярного ПЭ в матрицу сверхвысокомолекулярного ПЭ приводит к изменению степени кристалличности наскентных композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП относительно как немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ, так и чистого низкомолекулярного ПЭВП (табл. 3).

Величины толщин ламелей для чистого низкомолекулярного ПЭВП, рассчитанные по рефлексам 110 и 200, составляют 27.0 и 21.9 нм, а в случае немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ – 25.6 и 20.4 нм. Это согласуется с представлениями о морфологии сверхвысокомолекулярного ПЭ, который из-за обширного переплетения полимерных цепей обладает не только низкой степенью кристалличности, но и меньшей толщиной кристаллитов, чем низкомолекулярный ПЭВП [10].

Таблица 3. Параметры кристаллической решетки и степень кристалличности сверхвысокомолекулярного ПЭ, низкомолекулярного ПЭВП и полимерных композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП по данным РСА

Опыт, №	Содержание низкомолекулярный ПЭВП в реакторных композициях, мас. %	ПЭ 110		ПЭ 200		$\chi^{PCA}, \%$	$E'', МПа$
		$d, \text{Å}$	$L_{лам}, \text{нм}$	$d, \text{Å}$	$L_{лам}, \text{нм}$		
1	0*	4.125	25.6	3.716	20.4	60.2	130
2	6.3	4.126	26.9	3.710	19.3	61.7	110
3	21.3	4.126	22.8	3.719	18.3	59.7	127.5
4	29.0	4.128	21.8	3.722	18.3	58.4	155
5	100	4.121	27	3.714	21.9	62.1	250

* Сверхвысокомолекулярный ПЭ.

Из табл. 3 видно, что композиция, включающая лишь 6.3 мас. % низкомолекулярного ПЭВП, характеризуется повышенной относительно сверхвысокомолекулярного ПЭ толщиной ламелей. Для этой композиций величина $L_{\text{лам}}$, рассчитанная, например, с учетом рефлекса 110, составляет 26.9 нм. С.С. Puig с сотрудниками [35] предположили, что в механических смесях сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭВП с высоким содержанием сверхвысокомолекулярного ПЭ некоторые цепочки сверхвысокомолекулярного ПЭ во время кристаллизации включаются в пластинки ПЭВП, что приводит к получению более толстых ламелей. Дальнейшее обогащение насцентных композиций низкомолекулярной фракцией до 21.3 и 29 мас. % приводит к образованию в процессе кристаллизации ламелей с пониженной толщиной (22.8 и 21.8 нм) относительно немодифицированных сверхвысокомолекулярного ПЭ и низкомолекулярного ПЭВП.

Таким образом, изменение размеров кристаллитов при введении низкомолекулярного ПЭВП в сверхвысокомолекулярный ПЭ реакторным методом свидетельствует о модификации кристаллической области сверхвысокомолекулярного ПЭ, по-видимому, в результате по крайней мере частичной со-кристаллизации между сегментами цепей сверхвысокомолекулярной и низкомолекулярной фракций в композициях сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП.

*Исследование вязкоупругих свойств
сверхвысокомолекулярного ПЭ,
низкомолекулярного ПЭВП и реакторных
композиций сверхвысокомолекулярный
ПЭ/низкомолекулярный
ПЭВП методом ДМА*

На рис. 4 представлена температурная зависимость модуля потерь E'' для чистых сверхвысокомолекулярного ПЭ и низкомолекулярного ПЭВП.

Видно, что в отличие от низкомолекулярного ПЭВП на кривой сверхвысокомолекулярного ПЭ присутствует широкий пик в области β -релаксации с максимумом в области $-10...-15^\circ\text{C}$. К.Н. Nittaa и А. Tanaka [27] показали, что β -релаксация в линейном ПЭВП определяется молекулярной массой полимера. Для ПЭВП с $M_w \geq 800$ кг/моль T_β составляет примерно -15°C и связана с движением проходных молекул в виде петель, зигзагов, а также свободных концов цепи в аморфной фазе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. S.K. Roy с соавт. [37] определили температуру β -релаксации T_β унимодального

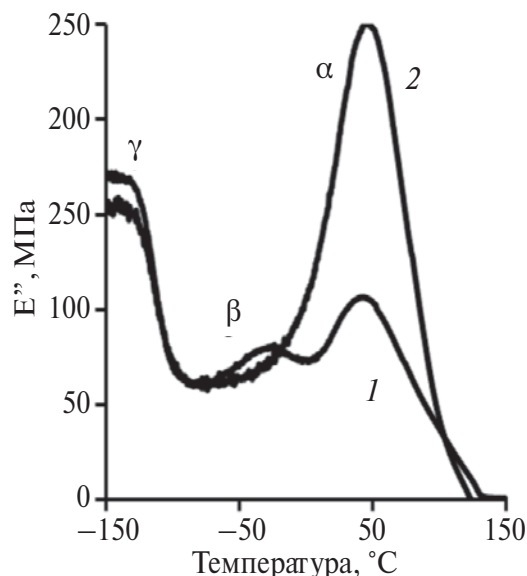


Рис. 4. Температурные зависимости E'' для чистых сверхвысокомолекулярного ПЭ (1) и низкомолекулярного ПЭВП (2). Пояснения в тексте.

сверхвысокомолекулярного ПЭ, закристаллизованного из расплава, которая составила -7°C .

Сравнение температурных кривых модуля потерь реакторных композиций показало, что β -переход с T_β от -10 до -15°C наблюдается в композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП, содержащей 6.3 мас. % низкомолекулярного ПЭВП, и, соответственно, 93.7 мас. % сверхвысокомолекулярного ПЭ (рис. 5). В этом случае β -релаксация обеспечивается

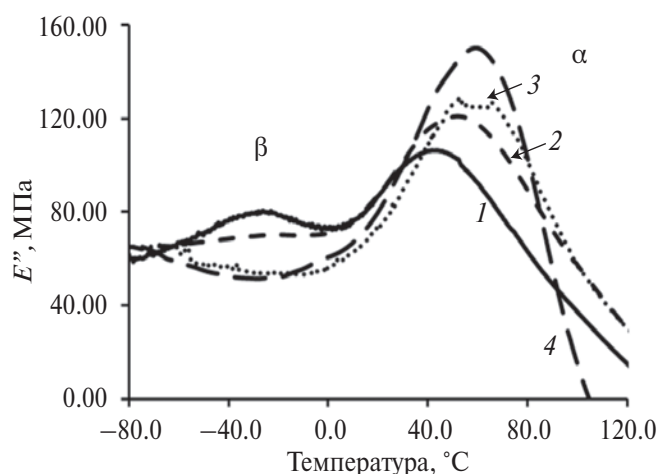


Рис. 5. Температурные зависимости E'' для полимерных композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП с содержанием низкомолекулярной фракции 6.3 (1), 13.0 (2), 21.3 (3) и 29.0 мас. % (4). Пояснения в тексте.

присутствием большой доли сверхвысокомолекулярного ПЭ с высокой концентрацией проходных молекул в аморфной области. Слабый пик β -перехода наблюдается для композиции с 13 мас. % низкомолекулярного ПЭВП. Дальнейшее увеличение содержания низкомолекулярного ПЭВП в реакторных полимерных композициях приводит, по-видимому, к модификации аморфной области, уменьшению концентрации проходных молекул и отсутствию β -релаксации в композициях, содержащих 21.3 и 29 мас. % низкомолекулярного ПЭВП (рис. 5).

Согласно литературным данным, метод ДМА может быть также использован для качественного подтверждения со-кристаллизации между сегментами макромолекул в полимерных смесях на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ при рассмотрении области α -релаксации, связанной с кристаллической фазой материалов [23, 26]. Из табл. 3, в которой представлены значения максимумов модуля потерь E'' в области α -релаксации, видно, что низкомолекулярный ПЭВП имеет более высокий E'' , равный 250 МПа, чем у сверхвысокомолекулярного ПЭ (130 МПа).

Введение в сверхвысокомолекулярный ПЭ фракции низкомолекулярного ПЭВП приводит к изменению величин E'' в интервале от 110 до 155 МПа (табл. 3, опыты 2–4). Можно предположить, что это связано с изменением толщины ламелей в кристаллической фазе композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП. Как было отмечено ранее, размеры ламелей, рассчитанные по рефлексам 110 и 200 в низкомолекулярном ПЭВП, превышают эти параметры для сверхвысокомолекулярного ПЭ (табл. 3, опыты 5 и 1 соответственно). Обогащение сверхвысокомолекулярного ПЭ низкомолекулярной фракцией также сопровождается изменением размеров ламелей в реакторных композициях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование морфологии реакторных композиций на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и низкомолекулярного ПЭВП различными методами показало вероятность протекания процессов со-кристаллизации между сегментами макромолекул полиэтиленовых фракций. Со-кристаллизации может способствовать идентичность линейных структур молекулярных цепей компонентов, что повышает возможность их взаимной совместимости на границе раздела фаз, отмеченную многими авторами для механических полиэтиленовых смесей. Кроме того, при получении

композиций в одностадийной полимеризации этилена на бинарном катализаторе формирование фракций происходит одновременно, при этом цепи сверхвысокомолекулярного ПЭ и низкомолекулярного ПЭВП находятся в близком контакте, что, по нашему мнению, является еще одним фактором, способствующим со-кристаллизации.

Разница в молекулярной массе между низкомолекулярным ПЭВП и сверхвысокомолекулярным ПЭ приводит к различиям в характеристиках аморфной и кристаллической областей этих полимеров. Длинные молекулы сверхвысокомолекулярного ПЭ участвуют в большом количестве кристаллитов, увеличивая плотность проходных цепей и препятствуя образованию толстых ламелей. Низкомолекулярный ПЭВП вследствие очень низкой молекулярной массы не имеет в аморфной области подвижных проходных цепей. В их отсутствие кристаллиты с более высокой толщиной ламелей относительно сверхвысокомолекулярного ПЭ соединяются друг с другом или натянутыми частями связующих молекул, или только межмолекулярными силами.

Исследование поведения реакторных композиций на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ в зависимости от содержания низкомолекулярной фракции с применением методов ДСК, РСА в широких углах и ДМА позволило получить результаты, качественно подтверждающие модификацию кристаллической и аморфной областей композиций при введении в сверхвысокомолекулярный ПЭ фракции низкомолекулярного ПЭВП реакторным методом.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № FFZE-2022-0009 (Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lafleur S., Berthoud R., Ensink R., Cordier A., Cremer G. De., Philippaerts A., Bastiaansen K., Margossian T., Severn J. R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2018. V. 56. № 15. P. 1645.
2. Ronca S., Forte G., Ailianou A., Kornfield J. A., Rastogi S. // ACS Macro Lett. 2012. V. 1. № 9. P. 1116.
3. Gonzalez J., Rosales C., Gonzalez M., Leon N., Escalona R., Rojas H. // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. № 26. P. 44996.
4. Patel K., Chikkali S. H., Sivaram S. // Prog. Polym. Sci. 2020. V. 109. P. 101290.
5. Liang P., Chen Y., Ren C., Chen M., Jiang B., Wang J., Yang Y., Li W. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. № 45. P. 19964.

6. *Rastogi S., Spoelstra A.B., Goossens J.G.P., Lemstra P.J.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. P. 7880.
7. *Zuo J., Liu S., Zhao J.* // *Polym. Polym. Compos.* 015, V. 23. P. 59.
8. *Jaggi H.S., Satapathy B.K., Ray A.R.* // *J. Polym. Res.* 2014. V. 21. P. 1.
9. *Li Y., Wang Y., Bai L., Zhou H., Yang W., Yang M.-B.* // *J. Macromol. Sci. B.* 2011. V. 50. P. 37.
10. *Ferreira E.H.C., Fachine G.J.M.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. P. 49604.
11. *Krishnaswamy R.K., Yang, Q., Fernandez-Ballester, L., Kornfield, J.A.* // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 1693.
12. *Kessner U., Kaschta J., Stadler F.J., Le Duff C.S., Drooghaag X., Munstedt H.* // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 7341.
13. *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
14. *Kudinova O.I., Nezhnyi P.A., Grinev V.G., Ryvkina N.G., Krasheninnikov V.G., Berezkina N.G., Ladygina T.A., Novokshonova L.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 16. № 4. P. 764.
15. *Bee S.L., Abdullah M.A.A., Bee S.T., Sin L.T., Rahmat A.R.* // *Progr. Polym. Sci.* 2018. V. 85. P. 57.
16. *Ruff M., Lang C., Paulik R.W.* // *Macromol. React. Eng.* 2013. V. 7. P. 328.
17. *Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 3. P. 1398.
18. *Ushakova T.M., Starchak E.E., Krasheninnikov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A., Novokshonova L.A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. № 8. P. 40151.
19. *Ushakova T., Gostev S., Starchak E., Krasheninnikov V., Grynev V., Kudinova O., Novokshonova L.* // *Iran. Polym. J.* 2023. V. 32. № 5. P. 523.
20. *Stürzel M., Hees T., Enders M., Thomann Y., Blattmann H., Mülhaupt R.* // *Macromolecules*. 2016. V. 49. P. 8048.
21. *Moreno J. van Grieken R., Carrero A., Paredes B.* // *Polymer*. 2011. V. 52. P. 1891.
22. *Gostev S.S., Starchak E.E., Ushakova T.M., Гринеv B.Г., Krasheninnikov V.G., Gorenberg A.Ya., Vtyurina D.N., Ladygina T.A., Novokshonova L.A.* // *Polymer Science A.* 2023. V. 65. № 4. P.
23. *Ehrenstein G.W., Riedel G., Trawiel P.* // In *Book Thermal analysis of plastics*. Munich: Carl Hanser Verlag. 2004. P. 236.
24. *Bakshi A.K., Ghosh A.K.* // *Polym. Eng. Sci.* 2022. V. 62. P. 2335.
25. *Seguela R.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2005. V. 43. P. 1729.
26. *Ahmad M., Wahit M.U., Rafiq M., Kadir A., Dahlan K.Z.M., Jawaid M.* // *J. Polym. Eng.* 2013. V. 33. № 7. P. 599.
27. *Nittaa K.H., Tanaka A.* // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 1219.
28. *Lim K.L.K., Mohd Ishak Z.A., Ishiaku U.S., Fuad A.M.Y., Yusof A.H., Czigany T., Pukanszky B., Ogunniyi D.S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 97. P. 413.
29. *Lucas A.A., Ambrósio J.D., Otaguro H., Costa L.C., Agnelli J.A.M.* // *Wear*. 2011. V. 270. P. 5.
30. *Ushakova T.M., Starchak E.E., Krasheninnikov V.G., Shcherbina M.A., Gostev S.S., Novokshonova L.A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2022. V. 139. № 16. P. 52000.
31. *Boscoletto A.B., Franco R., Scapin M., Tavan M.* // *Eur. Polym. J.* 1997. V. 33. P. 97.
32. *Diop M.F., Burghardt W.R., Torkelson J.M.* // *Polymer*. 2014. V. 55. P. 4948.
33. *Zhu Y., Chang L., Yu S.J.* // *Therm. Anal.* 1995. V. 45. P. 329.
34. *Egorov V., Marikhin V., Myasnikova L., Borisov A., Ivan'kova E., Ivanchev S.* // *Phys. Solid State*. 2019. V. 61. P. 1927.
35. *Puig C.C.* // *Polymer* 2001. V. 42. P. 6579.
36. *Cerrada M.L., Benavente R., Perez E.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2002. V. 203. № 4. P. 718.
37. *Roy S.K., Kyu T., Manley St.R.J.* // *Macromolecules*. 1988. V. 21. P. 1741.

ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:684.8

ПОЛИМЕРНЫЕ ОТХОДЫ – НОВЫЕ РЕСУРСЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. В. А. Шишкинская^а, О. А. Серенко^{а, *}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук

119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

*e-mail: oserenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.05.2024 г.

После доработки 28.05.2024 г.

Принята к публикации 10.06.2024 г.

Обзор посвящен анализу областей практического применения полимерных отходов в составе строительных материалов, в частности в полимернаполненных бетонах, полимербетонах, в дорожных покрытиях, в древесно-полимерных композитах. Выбор этих материалов обусловлен многотоннажностью их производства, востребованностью и длительным периодом эксплуатации.

DOI: 10.31857/S2308112024020071, EDN: MYQPIR

Постоянный рост спроса на изделия из полимерных материалов, широко используемых во всех отраслях народного хозяйства, является причиной появления и большого количества полимерных отходов. Исходя из данных отчета Greenpeace, в России на февраль 2020 года площадь легальных объектов захоронения отходов, свалок и полигонов превышает 4 млн гектаров и с каждым годом становится все больше [1]. В связи с этим вопрос охраны окружающей среды, а именно борьбы с полимерным мусором, встает достаточно остро.

Существует три основных метода утилизации полимерных отходов: захоронение на полигонах, сжигание, вторичная переработка для возвращения пластика в производство. Сжигание позволяет избавиться от полимерного мусора “раз и навсегда” [2]. Однако при постоянном росте объема производства полимеров и, как следствие, увеличения их отходов ограниченные возможности мусоросжигательных заводов не способны решить проблему уничтожения отходов.

Вторичная переработка полимерных отходов дает возможность реализовать экономику замкнутого цикла. Ее принципы основываются на циклическом использовании ресурсов (т.е. повторное использование и переработка материалов) с целью безотходного производства выпускаемой продукции (материалы, изделия,

конструкции), в частности применения вторичных полимеров для производства новых материалов [3] (см. схему 1).

Отходы собираются на полигонах, далее происходит их грубая сортировка (обычно вручную) и предварительная очистка (от этикеток, остатков клея и прочего мусора). После измельчения, отмывки и сушки происходит их сепарация и грануляция. Гранулированные отходы, являющиеся товарной продукцией, используются в производстве различных изделий неотчетственного назначения. Чаще всего это товары краткосрочного применения, например изделия бытового назначения. После эксплуатации они снова возвращаются в цикл на стадию сбора. В то же время использование измельченных отходов в составе материалов долгосрочного потребления (например, в строительных материалах, в составе дорожной одежды) позволит уменьшить скорость их поступления на свалку, тем самым сократить поток полимерного мусора, поступающего на пункты его сбора.

Различные технологии вторичной переработки полимеров (деполимеризация, апсайдинг) и сопутствующие ей вспомогательные стадии (сортировка, дробление, очистка, разделение по типам полимеров и т.д.) и используемое при этом оборудование описаны в обзорах и монографиях [3–6]. По сути, эти способы

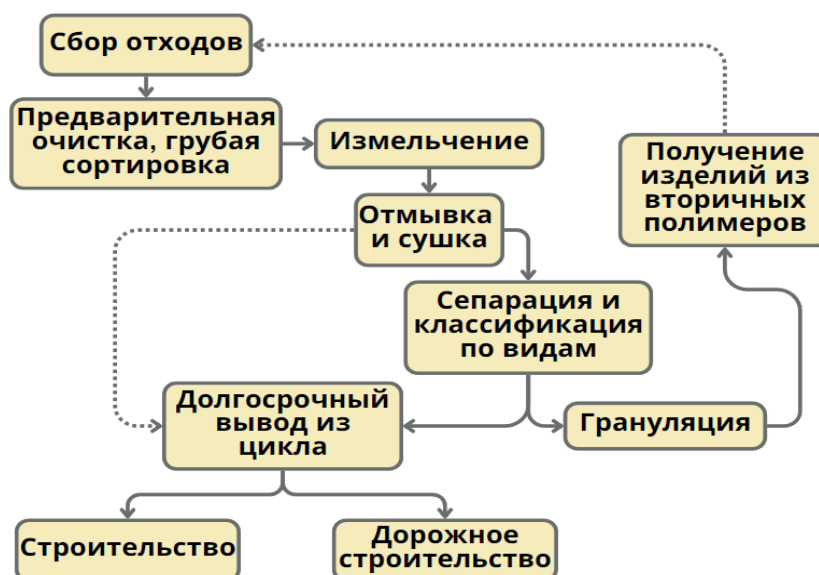


Схема 1.

рециклинга вторичных полимеров направлены на реанимацию или “клонирование” бывших в употреблении полимеров. В большинстве случаев производственное воплощение лабораторных технологических решений экономически маловыгодно и имеет длительный срок окупаемости.

Другой, не менее важной актуальной проблемой является сбережение природных ресурсов и охраны природы. Экстенсивная добыча природных ископаемых, минералов как традиционных наполнителей для различных материалов, приводит к утрате растительности, потере водоудерживающих слоев, понижению уровня грунтовых вод и нарушению существующей экосистемы в целом.

При объединении этих двух взаимосвязанных проблем, неизбежно возникает вопрос: Что делать при избытке одного (полимерные отходы) и при необходимости экономии другого (“природных ресурсов”)? Цитируя К. Юнга, “правильно сформулированный вопрос – половина решения проблемы”. Если рассматривать полимерные отходы не как мусор, с которым необходимо бороться, а как еще неосвоенные и постоянно пополняемые ресурсы (не природные, а искусственно созданные ископаемые) для производства новых материалов и изделий с длительным сроком эксплуатации, то проблема утилизации полимерных отходов может найти свое рациональное, экономически выгодное и бизнес-привлекательное решение. Безусловно, это непростая задача, учитывая многокомпонентность состава полимерных отходов, присутствие

в них разных наполнителей, добавок и т.д. Тем не менее природные материалы тоже имеют далеко не простой состав, но в этом есть их достоинство.

В настоящем обзоре проведен анализ работ, посвященных исследованию строительных материалов, в составе которых или присутствуют полимерные отходы, или они получены из вторичных полимеров. Выбор этого класса материалов определен многотоннажностью их производства, востребованностью и длительным периодом эксплуатации.

Бетон – широко распространенный, пользующийся большим спросом строительный материал с длительным сроком службы. Использование полимерных отходов в составе бетона является не только рациональным методом их использования, но и позволяет вывести часть отходов из общего потока их накопления на долгое время. Но это не единственная цель, преследуемая разработчиками. Полимеры и полимерные отходы в составе бетона способны выполнить полезную функцию и улучшить свойства этого строительного материала (например, влагостойкость, химическая стойкость, усадка при высыхании, ползучесть и т.д.) [7].

Бетон – искусственный каменный материал, получаемый в результате затвердевания смеси, которая состоит из цемента (минеральное вяжущее вещество), воды, наполнителей, в роли которых в классическом варианте выступают частицы песка (наполнитель – частицы размером до 5 мм), заполнителей (размеры частиц до 50 мм), чаще всего это гравий, щебень [8]. В состав бетона

могут входить специальные добавки, способные изменить его свойства или придать новые [9–13]. Исходя из определения, бетон можно отнести к дисперсно-наполненным композитным материалам на основе неорганической матрицы [8].

Несложный, на первый взгляд, состав этого распространенного строительного материала послужил началом многочисленных исследований, направленных на определение возможности замены одного или нескольких его компонентов, на другие с целью получения новых “бетонов”. К перспективным “заменителям” относятся полимеры и, в частности измельченные или дробленые полимерные отходы [7, 14–20].

Согласно принятой классификации [21, 22], материалы на основе минеральных вяжущих и полимеров, подразделяются на следующие классы (типы):

- полимернаполненные бетоны – композиции на основе минеральных вяжущих и смеси минеральных и полимерных наполнителей и заполнителей;
- модифицированные бетоны – бетоны с малыми добавками полимеров;
- полимерцементные бетоны – цементные бетоны, при приготовлении которых используются водорастворимые олигомеры или полимеры, водные эмульсии полимеров;
- полимербетоны – высоконаполненные композиции на основе синтетических смол, полимерных наполнителей и заполнителей или смеси полимерных частиц с минеральными наполнителями разного размера.

Из перечисленных выше видов полимерных бетонов как объектов, в составе которых используются полимерные отходы, наиболее распространены полимернаполненные бетоны и полимербетоны. Именно они будут рассмотрены в настоящем обзоре как потенциальные строительные материалы.

ПОЛИМЕРНАПОЛНЕННЫЕ БЕТОНЫ

Наиболее распространенным вариантом решения задачи полезного использования полимерных отходов в бетоне является замена части минеральных заполнителей и наполнителей на измельченные (дробленые, гранулированные) полимерные частицы. Очевидно, что частицы полимера не могут равняться по своим механическим характеристикам к минеральным (щебню, песку и т.д.).

Следовательно, вероятность получения полимернаполненных бетонов с теми же прочностными свойствами, как у традиционного бетона, мала. В многочисленных работах отмечается, что замена минеральных заполнителей и наполнителей сопровождается снижением уровня механических характеристик бетонов [23–31]. Так, авторы работы отмечают: “Использование полипропиленовых частиц в качестве частичной замены мелкого заполнителя при содержании 4% и ниже может быть предложено для легких бетонов и элементов конструкций, не подвергающихся чрезмерным нагрузкам” [31].

Однако присутствие в составе минерального вяжущего полимерных частиц способно придать новому материалу другие полезные свойства, присущие вводимым полимерам, а именно низкий удельный вес, долговечность, стойкость к агрессивным средам, водонепроницаемость, тепло- и звукоизоляционные характеристики. Например, при замене песка на частицы переработанных отходов ПВХ новые композиции при снижении прочностных показателей и плотности характеризовались устойчивостью к минеральным кислотам (авторы использовали 5%-ные растворы серной, соляной и азотной кислот), повышенными теплоизоляционными свойствами [32].

Согласно работе [33], включение до 45% по объему мелких заполнителей ПВХ в легкий бетон улучшает его пластичность и стойкость к хлорид-ионам, а также снижает усадку при высыхании. Авторы работы [34], изучавшие свойства бетонной композиции, в состав которой входило до 25% крупного заполнителя ПВХ, пришли к выводу, что величина осадки бетона увеличивается с ПВХ-заполнителями, при этом значения прочности на сжатие образцов бетона уменьшаются. Аналогичный результат был получен и авторами работы [35]. К положительному эффекту отходов ПВХ в бетоне можно отнести то, что агрегаты ПВХ повышают кислотостойкость бетона, в частности препятствуют диффузии Cl-ионов в объем образца.

Введение в состав бетона в качестве заполнителей измельченных отходов ПЭТФ повышает его стойкость к воздействию серной кислоты [36]. рядом исследователей отмечено, что использование ПЭТ-заполнителей в составе бетона позволяет получить материалы с повышенными теплоизоляционными свойствами [37–40].

Использование измельченных ПЭ- или ПП-отходов в составе цемента повышает влагостойкость бетонов [24, 41]. Кроме того, блоки из бетона с содержанием ПЭ-отходов 25–30% обладают хорошей обрабатываемостью, нехрупкие,

что важно при использовании их как строительных материалов. Авторы особо отмечают, что в полученных блоках можно проделывать отверстия без растрескивания и нарушения целостности образца [24].

Несмотря на перечисленные улучшенные свойства бетонов, основной их характеристикой все-таки является прочность на сжатие, изгиб. Для уменьшения отрицательного влияния полимерных частиц на механические свойства бетонов предлагается введение армирующих волокон (полимерных, стеклянных, металлических), препятствующих росту трещин при приложении нагрузки [42–48], или использование дробленых отходов армированных полимерных композитов [49]. Возможно, для решения задачи сохранения механических свойств полимернаполненных бетонов необходимо учитывать специфику физико-химических процессов гидратационного твердения цементных систем, которые многомаршрутны и длительны [8, 50–52]. На сегодняшний день уже очевидно, что при инертности поверхности введенных в бетон полимерных частиц и ее неучастии в химических процессах формирования цементного камня вероятность решения очерченной выше проблемы сохранения прочности полимернаполненного бетона маловероятна. Как один из вариантов, полимерные частицы перед смешением с цементом должны подвергаться дополнительной обработке, модификации.

Другой подход основан на разделении процессов твердения бетона и введения полимеров [53, 54]. Сначала отверждают бетон, а потом пропитывают его жидким (низковязким) полимером или олигомером. На последующей стадии осуществляют отверждение импрегнированного полимера (олигомера). В таком варианте получения полимерно-бетонных материалов полимер заполняет образовавшиеся при формировании цементного камня пустоты, поры, уменьшая дефектность конечной структуры материала. Образцы, полученные по этой технике, характеризуются повышенными значениями механических свойств по сравнению с образцами, не пропитанными полимером. Стоит заметить, что эта процедура не только многостадийна, но и длительна и пока не вышла за рамки лабораторных исследований.

Отходы полимеров могут не только использоваться в составе бетона, но и полностью заменить бетонные конструкции, изделия. Ярким примером являются железнодорожные шпалы, полностью изготовленные из отходов полимеров [55–59]. Их преимуществами являются низкая себестоимость, более высокая износостойкость

и трещиностойкость по сравнению с деревянными или бетонными шпалами. Полимерные шпалы влагостойки, не проводят электрический ток, что позволяет отказаться от изоляторов и обеспечивать нормальную работу рельсовых цепей [59]. При устройстве полимерных шпал применяются стандартные промежуточные рельсовые скрепления и путевой инструмент. Немаловажным фактом является то, что пластмассовые шпалы за счет собственной упругости не требуют укладки подрельсовых амортизирующих прокладок, поэтому создаются более благоприятные условия для работы промежуточных рельсовых скреплений, и продлевается срок службы балласта. После выработки своего срока службы полимерные шпалы могут быть переработаны и вновь уложены в путь.

Разработка полимерных шпал и брусьев является в настоящее время бурно развивающимся направлением в области железнодорожных материалов. По мнению М.Ю. Хвостика [60], шпалы из полимеров могут заменить деревянные шпалы на участках, где укладка железобетонных шпал нецелесообразна. В Московском и Санкт-Петербургском метрополитенах уже уложены опытные участки с композитными полимерными шпалами, изготовленными из полимерных отходов.

ПОЛИМЕРБЕТОНЫ

В материалах этого вида связующим выступают различные смолы, такие как полиэфирные, эпоксидные [40, 61, 62], фенолформальдегидные, ацетонформальдегидные, мочевиноформальдегидные смолы [21, 63, 64]. Выбор наполнителей, заполнителей для получения полимербетонов ограничивается только фантазией исследователей, начиная от измельченных отходов резины, пластиков, древесных опилок, измельченных вторичных бетонов, техногенных отходов, различных волокон, заканчивая наноразмерными частицами (глины, кремнеземы, углеродные наночастицы) [65–70]. Результаты работ обобщены в многочисленных обзорах, например [22, 71–73].

Несмотря на многообразие предлагаемых составов полимербетоны остаются подобными друг другу, так как относятся к классу дисперсно-наполненных композитных материалов на основе реактопластов и характеризуются действием общих закономерностей и схожей получаемой структурой материала. К ним применимы установленные ранее основные факторы, определяющие характеристики полимерных композиционных материалов. В частности, дисперсность

и содержание наполнителя, адгезионное взаимодействие на границе полимер–наполнитель, способы предотвращения перехода микротрещин в магистральную и т.д. [71–76].

БИТУМЫ, АСФАЛЬТОБЕТОНЫ

Во избежание каких-либо разночтений, мы дадим общепринятые определения описываемым ниже материалам [77]. Битум (от лат. *bitumen*, что означает “горная смола” и “асфальтовый”) – твердое или смолистое вещество из углеводородов и их производных в виде азотистых, сернистых, кислородо- и серосодержащих соединений. Асфальтобетон – битумно-минеральный материал, состоящий из асфальто-вяжущего вещества (битум с минеральными частицами), заполнителя (щебень, гравий), наполнителя (песка) и различных добавок. При отсутствии в асфальтобетонной смеси щебня или гравия битумно-минеральный материал называется песчаным асфальтобетоном.

Битум – широко используемый недорогой термопластичный вяжущий материал, нашедший применение в автодорожных покрытиях, гидроизоляции, кровельных работах и т.д. Перспективным направлением повышения качества битумов и долговечности покрытий на его основе (в частности в составе дорожной одежды, классическая конструкция которой приведена на рис. 1) является введение полимеров, полимерных отходов.

Использование вторичных полимеров имеет и дополнительные преимущества – снижение себестоимости продукции, решение проблемы утилизации

полимерных отходов и ресурсосбережения вследствие экономии первичного сырья при изготовлении асфальтовых дорожных покрытий (нефть, минеральные природные заполнители) [78–85].

Экспериментальные результаты разных исследований показали, что переработанные полимеры, как и первичные, положительно влияют на свойства битумных вяжущих. Традиционно способы введения полимерных отходов в битум подразделяют на мокрый и сухой. Первый заключается в смешении горячего битума с измельченными вторичными полимерами (флекссы, частицы). Температура разогретого битума должна быть такой, чтобы обеспечить переход добавляемых полимерных частиц в расплав, а сама процедура мокрого введения по сути является смешением расплавов. Далее в подготовленный модифицированный битум добавляют заполнители [86]. Ограничением широкого использования этого способа является необходимость применения специализированных установок не только для разогрева битума, но и для смешения компонентов, которое обеспечивало бы хорошее качество смешения. Так, по мнению авторов работ [86–88], смешивание гранул (флекссов) вторичного полимера с битумом должно осуществляться в высокоскоростном смесителе при высокой температуре для получения высокоэффективного асфальтового вяжущего с желаемыми свойствами. Это значительно увеличивает производственные затраты и делает нерентабельным технологический процесс производства асфальтового покрытия. Кроме этого, термо-окислительная деструкция расплава битума при повышенных температурах накладывает ограничения на тип полимеров, пригодных для смешения с ним [89]. Например, во избежание деструктивных процессов в битуме для его модификации этим способом его разогревают до 150–160°C и используют отходы полиэтилена (HDPE, MDPE, LDPE и LLDPE), смеси полиэтилена с резиновой крошкой [90, 91].

Введение полимеров в битум мокрым способом осложняется нестабильностью получаемой смеси и фазовым ее разделением. Для преодоления этих проблем необходимо повысить уровень совместимости компонентов смеси битум-полимер путем введения реакционноспособных compatibilizаторов, сшивающих добавок [92], модификации поверхности частиц отходов ПЭНП, ПЭВП путем облучения [93, 94], прививки maleinového ангидрида [95] или глицидилметакрилата [96]. Несмотря на разнообразие предлагаемых вариантов, максимальное количество вторичного пластика, которое можно добавить в смесь

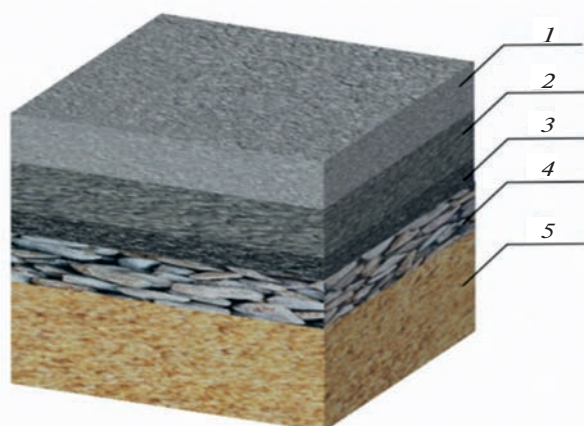


Рис. 1. Схема конструкции дорожной одежды: 1 – мелкозернистый асфальтобетон, 2 – крупнозернистый асфальтобетон, 3 – битумная пропитка, 4 – щебень, 5 – песок. Цветной рисунок можно посмотреть в электронной версии.

полимер–битум без ущерба свойств готового покрытия, не превышает 8%.

Сухой способ введения предполагает добавление дробленых (измельченных) полимерных отходов в битум при одновременной загрузке в смеситель всех компонентов композиции [86, 97–100]. В отличие от мокрого способа он не предусматривает отдельной технологической стадии смешения полимера с битумом, т.е. его применение не изменяет технологию получения материалов асфальто-бетонных смесей, он менее энергозатратен. Более того, этот метод снимает ряд требований, предъявляемых к полимерным отходам, а именно температура плавления или их размягчения, следовательно, нет требований и к составу полимерных отходов, а также к дисперсности частиц, которые в составе битума выполняют функцию наполнителей и заполнителей. Так, использование флексов размером 0.425–1.18 мм из измельченных ПЭТФ бутылок в составе асфальтовой смеси, введенных сухим методом, позволило улучшить усталостные характеристики и жесткость асфальтового композита [87]. При замене заполнителя размером 3.36–4.75 мм гранулами отходов ПЭТФ (~3 мм) получаемая асфальтовая смесь более стабильна по Маршаллу и имеет более низкую текучесть по Маршаллу по сравнению с контрольной смесью (без частиц ПЭТФ) [88, 101, 102].

Авторы других работ [103–105] также отмечали положительные эффекты при использовании полимерных отходов ПЭТФ, ПЭ, ПВХ, ПП в асфальтовых дорожных покрытиях а именно, устойчивость к колееобразованию, повышение влагостойкости, жесткости, усталостной прочности, стойкости к растрескиванию и уменьшение деформации при повышенных температурах. Немаловажным результатом является и улучшение удобоукладываемости, уплотняемости, устойчивости к воздействию климатических факторов и несущей способности дорожного покрытия [105, 106].

Авторами работы рекомендовано в качестве модифицирующей добавки использовать сшитый полиэтилен [107, 108]. Модификация асфальтобетонной смеси 3–5% частиц сшитого полиэтилена привела к повышению водостойкости, температуры размягчения и эластичности получаемой смеси.

В обзорах [81, 109] представлена сводная информация о влиянии разных полимерных отходов на характеристики асфальтового вяжущего и асфальтовых смесей в отношении жесткости и вязкости асфальтового вяжущего, а также таких эксплуатационных свойств, как содержание воздушных пустот, прочность, устойчивость

к колееобразованию, к усталости, термическому растрескиванию и влагостойкости.

Несмотря на “смягчение” требований к составу полимерных отходов при сухом методе смешения, проблема адгезионного взаимодействия на границе битум–поверхность частицы или смачивания поверхности частиц битумом остается актуальной. В противном случае введенные частицы выкрашиваются, образуя на поверхности дорожных покрытий дефекты, способствующие раннему разрушению дорожного полотна. Как и в случае дисперсно-наполненных композитов, проблема решается путем введения поверхностно-активных веществ в битум или поверхностной обработкой частиц аппретами (функциональные добавки, содержащие метоксисилановые и силанольные группы, гидроксильные группы) [108, 110–116].

В заключение этого раздела стоит отметить, что вывод о целесообразности введения полимерных отходов в состав дорожных покрытий могут дать только результаты натурных испытаний и мониторинг эксплуатационных характеристик экспериментальных дорог. В ряде публикаций отмечается, что введение полимерных отходов в асфальтобитумные покрытия приводит к удорожанию материала и стоимости работ при устройстве покрытий, но экономический плюс, который перекрывает эти затраты, находится в увеличении срока эксплуатации и сокращении затрат на ремонт и замену дорожных покрытий. Напомним, что в 70-х годах XX столетия вопрос о целесообразности применения в составе битума измельченных отходов резины широко обсуждался в научно-технической литературе. Сейчас это общепринятая практика при устройстве дорожных покрытий [77, 117]. Будем надеяться, что в случае пластиковых отходов понадобится меньше время для их внедрения в технологию строительства автодорог.

Стоит отметить и тот факт, что сегодня пластиковое дорожное полотно, которое практически полностью состоит из вторичных полимеров, это реальность. Технология пластиковых дорог была предложена еще в 2015 г. компаниями “VolkerWessels” и “Wavin” [118]. В 2018 г. в Нидерландах такой тип дорожного покрытия впервые использовался для построения велосипедной дорожки. Это покрытие было изготовлено в виде полых модулей, состоящих на 70% из переработанного пластика и на 30% из первичного полипропилена. Конструкция сборного покрытия из полимерных плит, по сути, является аналогом железобетонной конструкции, предложенной А.В. Яковлевым [77].

Безусловно, разработка модульного дорожного покрытия, на 100% состоящего из переработанных полимерных отходов, более привлекательна. Предполагается, что такие сборные дороги будут служить в 2–3 раза дольше стандартных и иметь более низкую стоимость из-за более коротких сроков строительства.

Дробленые полимерные отходы используются не только в верхних слоях дорожной одежды (рис. 1). Их добавляют в щебеночный слой для уменьшения истираемости [77], а также для укрепления грунтового основания [119].

Применение полимерных отходов в строительстве дорог и тем более пластиковых дорог – это примеры того, что полимерные отходы – действительно недооцененный неприродный ресурс для производства новых материалов и модификации существующих.

Другим примером рационального использования полимерных отходов является строительство мостов, в конструкции которых используются блоки из полимерных отходов. В 1998 г. в США был построен первый мост с использованием армированного композита на основе вторичных ПС и ПЭВП [120]. Такой материал благодаря своей полимерной природе обладает высокой устойчивостью к влаге и гниению, а также характеризуется не меньшей прочностью, чем пиломатериалы на основе древесины. Использование армирующих агентов (стекловолокна) позволило разработчикам получить композит с более высоким модулем упругости и сопротивлением к ползучести. Конструктивная особенность этого типа мостов заключается в использовании термопластичных плит, поддерживающихся стальными балками. Мост выполняет свои функции и практически не требует обслуживания, чем подтверждается эффективность применения полимерного композиционного материала из вторичных полимеров.

Интересной практикой является переход к использованию вторичных полимеров во всех конструктивных элементах мостов: в опорах, сваях, перилах, плитах проезжей части и даже балках. Первые мосты такого типа (полностью состоящие из вторичного сырья) были возведены в 2009 г. в Северной Каролине (США) [121]. Уникальность этих мостов основывалась на использовании комбинации вторичного ПЭВП и обрезков автомобильных бамперов, представляющих собой композит из полипропилена и стекловолокна. Установлено, что полученный материал обладает высокой стойкостью к ультрафиолетовому излучению и плотностью в 8 раз меньше плотности стали

при более высокой удельной прочности. Такие мосты способны выдерживать высокие нагрузки и использоваться для передвижения тяжелой военной техники [121].

Компанией “Vertech” в рамках проекта The Bottles To Bridges (От бутылки к мосту) был осуществлен принципиально новый подход к мостостроению. В 2011 г., переработав 50 тонн полимерного мусора, компания возвела в Шотландии первый пешеходный мост, состоящий из вторичного пластика на 100%. Главным преимуществом этой разработки является возможность полной реконструкции моста и повторной переработки полимерного сырья, из которого он сконструирован. Наряду с этим он обладает всеми преимуществами, характерными для пластиковых изделий: он не подвержен коррозии, имеет небольшой вес, практически не требует обслуживания, не подвержен действию влаги.

В области гидротехнического строительства интересным направлением исследований является получение понтонных блоков, полностью состоящих из отходов термопластов. Например, авторами работы [122] разработана конструкция понтонного моста из вторичного пластика. В качестве строительного материала исследователи рекомендуют выбор ПЭВП, поскольку он позволит обеспечить мосту такие характеристики, как высокая грузоподъемность, износостойкость, длительный период бесперебойной работы, легкость ремонта и обслуживания, а также экологичность, которая в данном случае обуславливается применением вторичного сырья. В работе [123] подробно описан процесс получения понтонного блока из смеси вторичного и первичного полиэтилена и приведена технологическая схема производственной линии, по которой может быть осуществлена данная технология.

Таким образом, применение вторичных полимеров в мостостроении позволяет не только добиться высоких свойств получаемых конструкций, но и открывает новые варианты полезного и длительного применения полимерных отходов, и как следствие, сокращения их количества на свалках.

ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ПЛАСТИКОВ

Древесно-полимерные композиты на основе вторичных пластиков (ДПК) занимают важную роль в строительной отрасли. Они могут использоваться для получения облицовочных панелей, напольного покрытия, кровельных материалов,

элементов звукоизоляции и даже в качестве несущих элементов при возведении легких сооружений. Обычно под ДПК подразумеваются композиты на основе древесины и термореактивных смол (карбамидо-, меламино-, фенолформальдегидных и т.д.), но в настоящее время все большее распространение получают ДПК, в которых в качестве полимерного связующего используются термопласты (полиэтилен, полистирол, полипропилен, ПВХ и т.д.), так как они более безопасны для здоровья человека.

В связи с непрерывным ростом экологических требований к строительным материалам перспективным в производстве ДПК является использование отходов полимерной промышленности [124, 125].

Например, Г.К. Абиловой и Г.Б. Жаумитовой [126] описаны влагопрочностные свойства ДПК, полученного на основе сосновой муки и вторичных ПЭНП и полипропилена с соотношением компонентов 1 : 1. Полученные результаты указывают на то, что поглощение воды ДПК на основе вторичного ПП (2.8%) практически в 3 раза ниже, чем ДПК на основе вторичного ПЭНП (8.6%), и в 12 раз ниже, чем у исходной древесины (33%). Отмечено, что при увеличении содержания полимера в композите влагопоглощение уменьшается, однако снижаются и механические свойства композита. В связи с этим выбор соотношения древесной и полимерной частей ДПК происходит в зависимости от требований к производимому изделию.

Результаты исследования влагопоглощения образцов, полученных на основе вторичных термопластов (ПЭ высокой и низкой плотности, ПП) и хвойной целлюлозы различных фракций в постоянном соотношении полимера к наполнителю 1 : 1, приведены и в работе [127]. Полученные данные сопоставимы с представленными в работе [126] и указывают на то, что наименьшие значения влагопоглощения наблюдаются у образцов ДПК на основе ПП – от 4.1 до 6% при разных размерах частиц целлюлозы, а наибольшие – у ДПК на основе ПЭВП – от 8.7 до 10%. Определено, что влажность образцов снижается с увеличением фракции древесных опилок вне зависимости от вида полимера в составе образца.

Совместное применение древесных опилок и вторичных термопластов также описано в работе [128]. Предварительно обработанный древесный наполнитель выбранной фракции при нагревании смешивали со вторичным ПЭ, после чего смесь вальцевали и далее перерабатывали методом горячего прессования при температуре 130–140°C. Исследователи установили оптимальный состав

композиций из ПЭ, древесных частиц и этиленпропиленового каучука: ПЭ – 41–48%, древесные частицы – 49–55%, СКЭПТ – 3–4%. При этом соотношении компонентов авторам работы удалось достичь наибольшего значения предела прочности при растяжении (~6 МПа), наименьшего значения влагопоглощения и набухания (не более 4%).

Обширное исследование в данной области проведено сотрудниками исследовательского центра Университета Катара и Института полимеров Словацкой академии наук [129]. Авторы изучили влияние соотношения вторичного линейного ПЭНП к древесному наполнителю на такие свойства, как относительное удлинение при разрыве и при растяжении, напряжение при разрыве и при изгибе, предел текучести, модуль упругости при сжатии и т.д. Установлено, что при повышении содержания наполнителя (до максимального значения 70%) модуль упругости увеличился до 1989 МПа, напряжение при разрыве резко снизилось, возросло значение прочности при изгибе. Что касается влагопоглощения, оно увеличивается с повышением содержания наполнителя вплоть до 28%. Тем не менее, при содержании древесных опилок ~50% был достигнут компромисс между механическими свойствами и влагопоглощением материала.

В работе [130] описан более перспективный подход к разработке ДПК на основе вторичных термопластов. Методика, предложенная авторами, заключается в предварительной подготовке (измельчении) термопласта, в результате чего содержание его в композиции может составлять 15–20%. В таком ДПК полимер является склеивающим агентом, удерживающим частицы древесины вместе. Описанная методика позволяет использовать отходы полимеров без необходимости предварительной их сортировки и мойки.

При всех преимуществах рассмотренных выше результатов исследований разных авторов необходимо учитывать, что при прессовании композитов на основе термопластичного связующего необходимы более высокие температуры прессования, нежели при использовании традиционного термореактивного связующего (в среднем более 140°C). В связи с этим для исключения интенсивного парообразования при прессовании допустимые значения исходной влажности композиции с термопластичными полимерами, включая полимерные отходы, должны быть ниже, чем для изделий с термореактивными связующими. Данный фактор негативно сказывается на производительности процесса получения ДПК и, как следствие, увеличивает стоимость готовой продукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сегодня в разных странах разрабатываются новые полимеры, усовершенствуются методы синтеза, создаются новые технологии производства полимерных материалов, строятся заводы по многотоннажному выпуску полимеров, вкладываются огромные денежные ресурсы в развитие полимерной отрасли. И это обоснованно, поскольку полимерные материалы способствуют развитию новой техники, позволяют решить многие проблемы в освоении космоса, приборостроении, медицине, биотехнологии и т.д., улучшают качество жизни человека в целом. Но стоит полимерам выйти “из потребления”, как все их достоинства, преимущества сразу превращаются в проблемы и начинается “бой” с полимерным мусором. Все сначала, только наоборот: не создание, а уничтожение созданного. Настало время перейти от тактики борьбы к стратегии рационального использования полимерных отходов, рассматривая их как дополнительный материальный ресурс, созданный не природой, а человеком. Освоение этого нового ресурса, созданного трудами многих людей, позволит решить главную задачу — сохранить природные ископаемые.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00277-24-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роженцова Е.В., Третьякова Е.А., Шимановский Д.В. // ЭКО. 2023. Т. 53. № 2. С. 123.
2. Ярославов А.А., Аржаков М.С., Хохлов А.Р. // Вестн. РАН. 2022. Т. 92. № 1. С. 15.
3. Rudolph N., Kiesel R., Aumnate C. Understanding Plastics Recycling: Economic, Ecological, and Technical Aspects of Plastic Waste Handling. Munich: Hanser Publ., 2017.
4. Mekhzoum M.E.M., Benzeid H., Rodrigue D., Qaiss A., Bouhfid R. // Curr. Org. Synth. 2017. V. 14. P. 171.
5. Фомина Н.Н., Хозин В.Г. // Строительные материалы. 2021. № 1–2. С. 105.
6. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. // Sci. Adv. 2017. V. 3. № 7. e1700782.
7. Guo Y.-C., Li X.-M., Zhang J., Lin J.-X. // J. Build. Eng. 2023. V. 79. P. 107787.
8. Баженов Ю.М. Бетонovedение. М.: АСВ, 2015.
9. Баженов Ю.М., Алимов Л.А., Воронин В.В. Модифицированные бетоны двойного структурообразования. М.: АСВ, 2017.
10. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. М.: Технопроект, 1998.
11. Калашников В.И., Тараканов О.В. // Строительные материалы. 2017. № 1–2. С. 62.
12. Акулова М.В., Селиверстова О.В. // Строительство и реконструкция. 2013. Т. 48. № 4. С. 69.
13. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Дондуков В.Г. // Строительные материалы. 2017. № 11. С. 4.
14. Sinha A.K., Chittaranja Dr.M., Devayani V.R.S., Gadikota C.R., Kansara J.N., Vadive M. // Corros. Prot. 2023. V. 51. № 2. P. 405.
15. Harihanandh M., Karthik P. // Mater. Today Proc. 2022. V. 52. № 3. P. 1807.
16. Alqahtani F.K., Ghataora G., Dirar S., Khan M.I., Zafa I. // Constr. Build. Mater. 2018. V. 173. P. 350.
17. Bhagat G.V., Savoikar P.P. // J. Build. Eng. 2022. V. 53. P. 104565.
18. Hamada M., Al-Attar A., Abed F., Beddu S., Humada A.M., Majidi A., Yousif S.T., Thomas B.S. // Sustain. Mater. Techno. 2024. V. 40. e00877.
19. Saha S., Sau D., Hazra T. // Waste Manage. 2023. V. 169. P. 289.
20. Gu L., Ozbakkaloglu T. // Waste Manage. 2016. V. 51. P. 19.
21. Памыров В.В. Полимербетоны. М.: Стройиздат, 1987.
22. Fowler D.W. // Cem. Concr. Compos. 1999. V. 21. P. 449.
23. Timu A., Barbuta M., Dumitrescu L., Baran I. // Procedia Manuf. 2019. V. 32. P. 253.
24. Jassim A.K. // Procedia Manuf. 2017. V. 8. P. 635.
25. Rai B., Rushad S.T., Kr B., Duggal S.K. // ISRN Civ. Eng. 2012. V. 2012. P. 1.
26. Batayneh M., Marie I., Asi I. // Waste Manage. 2007. V. 27. № 12. P. 1870.
27. Choi Y.W., Moon D.J., Chung J.S., Cho S.K. // Cem. Concr. Res. 2005. V. 35. № 4. P. 776.
28. Pezzi L., Luca P.D., Vunono D., Chiappetti F., Nastro A. // Mater. Sci. Forum. 2006. V. 514–516. P. 1753.
29. Aciu C., Ilutiu-Varvara D.-A., Manea D.-L., Orban Y.-A., Babota F. // Procedia Manuf. 2018. V. 22. P. 274.
30. Bejan G., Barbuta M., Vizitiu R.S., Burlacu A. // Procedia Manuf. 2020. V. 46. P. 136.
31. Akinyele J.O., Salim R.W., Oyeyi G. // Eng. Struct. Tech. 2014. V. 6. № 5. P. 184.
32. Senhadji Y., Siad H., Escadeillas G., Benosman A.S., Chihouli R., Mouli M., Lachemi M. // Constr. Build. Mater. 2019. V. 195. P. 198.
33. Kou S.C., Lee G., Poon C.S., Lai W.L. // Waste Manage. 2009. V. 29. P. 621.
34. Najjar A.M.K., Basha E.A., Milad M.B. // Int. J. 2013. V. 4. № 6. P. 399.
35. Senhadji Y., Escadeillas G., Benosman A.S., Mouli M., Khelafi H., Kaci S.O., Adhes J. // Sci. Technol. 2015. V. 29. № 7. P. 625.
36. Araghi H.J., Nikbin I.M., Reskati S.R., Rahmani E., Allahyari H. // Constr. Build. Mater. 2015. V. 77. P. 461.

37. Coppola B., Courard L., Michel F., Incarnato L., Scarfato P., Maio L.D. // Constr. Build. Mater. 2018. V. 170. № 10. P. 200.
38. Akcaözoglu S., Akcaözoglu K., Atis C.D. // Compos. B Eng. 2013. V. 45. № 1. P. 721.
39. Yesilata B., Isiker Y., Turgut P. // Constr. Build. Mater. 2009. V. 23. № 5. P. 1878.
40. Soso G., Barbuta M., Serbanoiu A.A., Babor D., Burlacu A. // Procedia Manuf. 2018. V. 22. P. 347.
41. Akinyele J.O., Toriola I.O. // AJSTID. 2018. V. 10. № 6. P. 709.
42. Mastali M., Kinnunen P., Isomoisio H., Karhu M., Illikainen M. // Constr. Build. Mater. 2018. V. 187. P. 371.
43. Libre N.A., Shekarchi M., Mahoutian M., Soroushian P. // Constr. Build. Mater. 2011. V. 25. P. 2458.
44. Li J., Niu J., Wan C., Liu X., Jin Z. // Constr. Build. Mater. 2017. V. 157. P. 729.
45. Li J., Niu J., Wan C., Liu X., Jin Z. // Constr. Build. Mater. 2016. V. 118. P. 27.
46. Hassanpour M., Shafigh P., Mahmud H.B. // Constr. Build. Mater. 2012. V. 37. P. 452.
47. Wang H.T., Wang L.C. // Constr. Build. Mater. 2013. V. 38. P. 1146.
48. Ahmad W., Khan M., Smarzewski P. // Mater. 2021. V. 14. № 7. P. 1745.
49. Tao Y., Hadigheh S.A., Wei Y. // Struct. 2023. V. 53. P. 1540.
50. Пшеничный Г.Н. // Технологии бетонов. 2017. № 3/4. С. 47.
51. Шуляков К.В., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Махмудов А.М. // Вестн. Южно-Уральского гос. ун-та. Сер. Строительство и архитектура. 2020. Т. 20. № 2. С. 54.
52. Тараканов О.В., Акчурун Т.К., Белякова Е.А. // Вестн. Волгоградского гос. архитектурно-строит. ун-та. Сер. Строительство и архитектура. 2022. Т. 1. № 86. С. 163.
53. Saeed H.H. // Case Stud. Constr. Mater. 2021. V. 15. e00772.
54. Mostofinejad D., Bahmani H., Khorshidifar A., Afsharpour R. // Dev. Built Environ. 2024. V. 18. P. 100414.
55. Manalo A., Aravinthan T., Karunasena W., Ticoalu A. // Compos. Struct. 2010. V. 92. № 3. P. 603.
56. Ferdous W., Manalo A., Van Erp G., Aravinthan T., Ghabraie K. // J. Compos. Constr. 2018. V. 22. № 2. P. 04017050.
57. Khalil A.A. // J. Polym. Environ. 2018. V. 26. № 1. P. 263.
58. Esmaeili M.H., Norouzi H., Niazi F. // Compos. B Eng. 2023. V. 245. P. 110581.
59. Мироненко Е.В. // Тр. Ростовского гос. ун-та путей сообщения. 2016. Т. 3. С. 90.
60. Хвостик М.Ю. // Вестн. Науч.-исслед. ин-та железнодорожного транспорта. 2016. Т. 75. № 3. С. 179.
61. Hameed A.M., Hamza M.T. // Energy Procedia. 2019. V. 157. P. 43.
62. Asdollah-Tabar M., Heidari-Rarani M., Aliha M.R.M. // Compos. Commun. 2021. V. 25. P. 100684.
63. Корнеев А.Д., Потапов Ю.Б., Соломатов В.И. Эпоксидные полимербетоны. Липецк: Липецкий гос. техн ун-т, 2001.
64. Елишин И.М. Полимербетоны в гидротехническом строительстве. М.: Стройиздат, 1980.
65. Shokrieh M.M., Kefayati A.R., Chitsazzadeh M. // Mater. Des. 2012. V. 40. P. 443.
66. Jafari K., Tabatabaeian M., Joshaghani A., Ozbakkaloglu T. // Constr. Build. Mater. 2018. V. 167. P. 185.
67. Mizan M.H., Matsumoto K. // Constr. Build. Mater. 2023. V. 409. P. 134046.
68. Mostafaei H., Bahmani H., Mostofinejad D., Wu C. // J. Build. Eng. 2023. V. 76. P. 107262.
69. Wu K., Zhu H., Ibrahim Y.E., Jiang W., Haruna S.I., Shao J., Adamu M. // Case Stud. Constr. Mater. 2023. V. 18. e02114.
70. Agavrioloae L., Oprea S., Barbuta M., Luca F. // Constr. Build. Mater. 2012. V. 37. P. 190.
71. Uson A.A., Lopez-Sabiron A.M., Ferreira G., Sastresa E.L. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2013. V. 23. P. 242.
72. Sarwar S., Shaibur M.R., Hossain M.S., Hossain M.R., Ahmmed I., Ahmed F.F., Sarker M.A.H., Shamim A.H.M. // Case Stud. Chem. Environ. Eng. 2023. V. 7. P. 100291.
73. Ghasemi-Ghalebahman A., Aghdam A.A., Pirmohammad S., Niaki M. H. // Theor. Appl. Fract. Mec. 2022. V. 117. P. 103210.
74. Guo C., Pei L., Guan H., Chu X., Wang H., Shi F., An Z., Qin L. // J. Build. Eng. 2023. V. 75. P. 106968.
75. Xia Y., Lu B., Wang J., Wu Y., Gao Y., Zhang C., Wang C., Zhao P., Fang H., Zhang J., Li B., Shi M. // Polymer Testing. 2024. V. 132. P. 108358.
76. Aliha M.R.M., Kouchaki H.G., Mohammadi M.H., Haghighatpour P.J., Choupani N., Asadi P., Akbari M., Darvish M.G., Sadowski T. // Compos. C: Open Access. 2024. V. 14. P. 100446.
77. Подольский В.П., Поспелов П.И., Глаголев А.В., Смирнов А.В. Строительство автомобильных дорог. Дорожные покрытия. М.: Академия, 2015.
78. Лысянников А.В., Третьякова Е.А., Лысянникова Н.Н. // Изв. Тульского гос. ун-та. Техн. науки. 2017. Т. 7. С. 105.
79. Куис О.В., Грушова Е.И., Пахомчик А.С., Юсевич А.И., Дикуть М.В., Шрубок А.О. // Тр. Белорусского гос. технол. ун-та. 2017. Т. 2. № 199. С. 64.
80. Янаев Р.Р., Огнева Т.С., Назаров Р.С., Фасхутдинов И.Р., Осипенко М.В. // Вестн. молодого ученого Уфимского гос. нефтяного техн. ун-та. 2023. Т. 1. С. 26.
81. Wu S., Montalvo L. // J. Clean. Prod. 2021. V. 280. № 2. P. 124355.

82. Yan C., Yan J., Zhang Z., Yu D., Wang S., Jiang X., Ai C., Leng Z. // J. Clean. Prod. 2024. V. 448. P. 141592.
83. Zhu J., Birgisson B., Kringos N. // Eur. Polym. J. 2014. V. 54. P. 18.
84. Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., Rossi C.O. // Appl. Sci. 2019. V. 9. P. 742.
85. Rahman M.T., Mohajerani A., Giustozzi F. // Mater. 2020. V. 13. P. 1495.
86. Lastra-González P., Calzada-Pérez M.A., Castro-Fresno D., Vega-Zamanillo Á., Indacochea-Vega I. // Constr. Build. Mater. 2016. V. 112. P. 1133.
87. Modarres A., Hamed H. // Mater. Des. 2014. V. 61. P. 8.
88. Usman I.U., Kunlin M. // Constr. Build. Mater. 2024. V. 411. P. 134439.
89. Nouali M., Ghorbel E., Derriche Z. // Constr. Build. Mater. 2020. V. 239. P. 117872.
90. Aldagari S., Karam J., Kazemi M., Kaloush K., Fini E.H. // J. Clean. Prod. 2024. V. 437. P. 140540.
91. Xu X., Leng Z., Lan J., Wang W., Yu J., Bai Y., Sreeram A., Hue J. // Eng. J. 2021. V. 7. № 6. P. 857.
92. Padhan R.K., Sreeram A. // Constr. Build. Mater. 2018. V. 188. P. 772.
93. Ahmedzade P., Fainleib A., Günay T., Grygoryeva O. // Constr. Build. Mater. 2014. V. 69. P. 1.
94. Ahmedzade P., Günay T., Grigoryeva O., Starostenko O. // J. Mater. Civ. Eng. 2017. V. 29. № 3. P. 04016233.
95. Vargas M.A., Vargas M.A., Sánchez-Sólis A., Manero O. // Constr. Build. Mater. 2013. V. 45. P. 243.
96. Jun L., Yuxia Z., Yuzhen Z. // Constr. Build. Mater. 2008. V. 22. № 6. P. 1067.
97. Motlagh A.A., Kiasat A., Mirzaei E., Birgani F.O. // World Appl. Sci. J. 2012. V. 18. P. 605.
98. Vasudevan R., Sekar A.R.C., Sundarakannan B., Velkennedy R. // Constr. Build. Mater. 2012. V. 28. P. 311.
99. Vila-Cortavitarte M., Lastra-González P., Calzada-Pérez M.A., Indacochea-Vega I. // J. Clean. Prod. 2018. V. 170. P. 1279.
100. Vila-Cortavitarte M., Lastra-Gonzalez P., Calzada-Pérez M.A., Indacochea-Vega I. // Use of Recycled Plastics in Eco-Efficient Concrete. 2019. P. 327.
101. Hassani A., Ganjidoust H., Maghanaki A.A. // Waste Manag. Res. 2005. V. 23. № 4. P. 322.
102. Lugeiyamu L., Kunlin M., Mensahn E.S.K., Faraz A. // Constr. Build. Mater. 2021. V. 309. P. 125176.
103. Piao Z., Mikhailenko P., Kakar M.R., Bueno M., Hellweg S., Poulikakos L.D. // J. Clean. Prod. 2021. V. 280. P. 124916.
104. Giustozzi F., Enfrin M., Xuan D.L., Boom Y.J., Masood H., Audy R., Swaney M. // Austroads Research Report AP-R669–22. 2022.
105. Tian G., Chen C., Zhang T., Gao Y., Wang S., Jia Y., Chen Z., Li Y., Zhou Z., Wei Z. // Case Stud. Constr. Mater. 2023. V. 19. e02504.
106. Benson C.Y., Khire M.V., Geotech J. // Eng. 1994. V. 120. № 5. P. 838.
107. Costa L., Peralta J., Oliveira J., Silva H. // Appl. Sci. 2017. V. 7. № 6. P. 603.
108. Sarkari N.M., Ayar P., Oskouei M.H., Khosrowshahi F.K., Mohseni M. // Constr. Build. Mater. 2021. V. 287. P. 122999.
109. Kazemi M., Kabir S.F., Fini E.H. // Resour. Conserv. Recycl. 2021. V. 174. P. 105776.
110. Sarkari N. M., Dogan Ö., Bat E., Mohseni M., Ebrahimi M. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 497. P. 143751.
111. Sarkari N. M., Dogan Ö., Bat E., Mohseni M., Ebrahimi M. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 513. P. 145846.
112. Sarkari N. M., Darvish F., Mohseni M., Ebrahimi M., Khani M., Eslami E., Shokri B., Alizadeh M., Dee C. F. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 490. P. 436.
113. Dessouky S., Contreras D., Sanchez J., Papagiannakis A.T., Abbas A. // Constr. Build. Mater. 2013. V. 38. P. 214.
114. Pérez-Martínez M., Moreno-Navarro F., Martín-Marín J., Ríos-Losada C., Rubio-Gámez M.C. // J. Clean. Prod. 2014. V. 65. P. 374.
115. Şahan N., Kumandaş B., Kabaday E., Çavdar E., Oruç Ş. // Constr. Build. Mater. 2023. V. 407. P. 133423.
116. Du X., Liu S., Lin H., Xu X., Zheng Z., Zhang H. // Constr. Build. Mater. 2023. V. 401. P. 132917.
117. Mohajerani A., Burnett L., Smith J.V., Markovski S., Rodwell G., Rahman M.T., Kurmus H., Mirzababaei M., Arulrajah A., Horpibulsuk S., Maghool F. // Resour. Conserv. Recycl. 2020. V. 155. P. 104679.
118. PlasticRoad [Электронный ресурс] // URL <https://en.volkerwessels.com/en/projects/detail/plasticroad> (дата обращения: 14.03.2023)
119. Zada U., Haleem K., Abbas A. // NUST J. Eng. Sci. 2021. V. 14. № 2. P. 61.
120. Nosker T.J., Lynch J.K., Lampo R.G. // Fiber Reinforced Polymer (FRP) Composites for Infrastructure Applications. 2012. P. 193.
121. Chandra V., Kim J.S. // ICSDC. 2011. P. 585.
122. Нуцалова С.Б., Пыхтеев А.Д., Малышева Е.Н. // Юный ученый. 2020. Т. 6. № 36. С. 42.
123. Чернявский В.Ф. Пат. 204971 U1 Россия. 2021.
124. Nukala S.G., Kong I., Kakarla A.B., Kong W., Kong W. // J. Compos. Sci. 2022. V. 6. № 7. P. 194.
125. Gulitah V., Liew C.K., Liew K.C. // Trans. Sci. Technol. 2018. V. 5. P. 184.
126. Абилова Г.К., Жаумитова Г.Б. // Молодой ученый. 2016. Т. 8. № 112. С. 58.
127. Гиреяев Х.Я., Шубина Н.И. // Теория и технология металлургического производства. 2012. Т. 12. С. 156.
128. Глазков С.С. Науч. вестн. Воронежского гос. архитектурно-строит. ун-та. Строительство и архитектура. 2009. № 2. С. 38.
129. AlMaadeed M.A., Nógellová Z., Janigová I., Krupa I. // Mater. Des. 2014 V. 58. P. 209.
130. Шевляков А.А., Панферов В.И., Шевляков С.А., Маркин А.П. // Лесной вестн. 2011. Т. 5. С. 79.