

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 85
ВЫПУСК 9
СЕНТЯБРЬ
2012

Заказ № 49 Пор. № 10

Журнал/книга имеет: _____ стр. _____

табл. 13. АТБ! карт. _____

№№ вып. _____

Примечания:

2012 № 9-10

Расписка отв. за подготовку в переплёт _____

«НАУКА»

КОНТРОЛЬНЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР

СОВМЕСТИМОСТЬ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ИОНИЗАЦИИ С ПОЛИ-N-ВИНИЛФОРМАМИДОМ В КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ

© А.М.Бочек, И.Л.Шевчук, И.И.Гаврилова, Н.А.Нестерова, Е.Ф.Панарин, В.Е.Юдин, М.Ф.Лебедева, Е.Н.Попова, Л.М.Калюжная, Б.З.Волчек, Е.Н.Власова

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург
E-mail: bochek@hq.macro.ru

Поступило в Редакцию 11 мая 2012 г.

Из водных растворов смесей карбоксиметилцеллюлозы разной степени ионизации с поли-N-винилформамидом сформованы композитные пленки. Методами сорбции паров растворителей и динамического механического анализа установлены области составов, в которых полимеры совместимы. С помощью методов ДСК, ТГА и ИК Фурье-спектроскопии исследованы термостабильность полученных пленок и взаимодействие полимеров в твердом состоянии.

Возможность получения целлюлозных материалов с новыми функциональными свойствами и улучшенными механическими характеристиками на основе совмещения эфиров целлюлозы с синтетическими полимерами представляет научный и практический интерес [1, 2]. Из производных целлюлозы наиболее широкое применение нашли ее водорастворимые эфиры: метилцеллюлоза, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ), гидроксиэтилцеллюлоза и др. [3].

В настоящее время в медицине, биотехнологии и других областях науки и техники используются водорастворимые синтетические полимеры, такие как поли-N-виниламиды. Среди них хорошо изучены поли-N-винилпирролидон и поли-N-винилкапролактамы. Также не меньший научный интерес представляет поли-N-винилформамид (ПВФА), который используется при разработке новых моющих средств, сополимеров на его основе и при производстве флокулянтов [4–6].

В работах [7, 8] показано, что в зависимости от природы использованного общего растворителя (вода или органический растворитель) можно получать композитные пленки метилцеллюлозы с ПВФА разного состава, в которых полимеры совместимы. Также описаны полимерные композиты на основе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) разной степени ионизации α с ПВФА [9]. Как и в пленках МЦ–ПВФА, в смесях КМЦ с ПВФА взаимодействие полимеров осуществляется путем формирования системы водородных связей между ОН-группа-

ми эфира целлюлозы и амидными группами амида [10–12]. Гели на основе смесей КМЦ–ПВФА находят применение в медицине [3]. Изменяя степень ионизации КМЦ, можно варьировать реологические свойства и растворимость в воде эфира целлюлозы [13, 14], а также его совместимость с другими полимерами в растворах и в твердой фазе.

Цель настоящей работы – исследование совместности КМЦ разной степени ионизации с ПВФА в твердом состоянии, а также термостабильности композитных пленок и механизма взаимодействия макромолекул полимеров.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовали промышленный образец NaКМЦ с $СЗ=0.46$ и $M_n=92$ кДа ($СП_n=460$) и синтезированный в лабораторных условиях ПВФА с $MM=72$ кДа. Пленки NaКМЦ в Н-форму осуществляли в водном 2 мас%-ном растворе полимера [14]. Методы приготовления растворов смесей полимеров и получения пленок описаны в работе [9].

Температуры релаксационных переходов определяли с помощью метода динамического механического анализа (ДМА). Испытания проводили на установке DMA 242C (Netzsch) при частоте 1 Гц в интервале температур 20–280°C при скорости нагрева 5 град·мин⁻¹.

Термогравиметрический анализ осуществляли на установке TG 209 F1 (Netzsch) в интервале темп-

30–800°C при скорости нагрева 20 град·мин⁻¹, исследование – на установке DSC 204 F1 (Netzsch) в интервале температур 40–270°C при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ в инертной среде (азот).

Для изучения структурной организации композиций использовали метод ИК Фурье-спектроскопии. Спектры пленок снимали на ИК Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker). Использовали микропризму, с помощью которой снимали ИК спектры многократно нарушенного полного внутреннего отражения с поверхности пленок с двух сторон.

Для количественной оценки термодинамической совместимости КМЦ с ПВФА в твердом состоянии, а также сродства полимеров с растворителем использовали метод сорбции паров растворителя. На основании экспериментальных данных по степени набухания пленок были рассчитаны значения параметра взаимодействия полимер–растворитель χ_1 и полимер–полимер χ_{23} . Величины χ_1 рассчитывали по уравнению Флори–Хаггинса [15]

$$\ln(P_1/P_1^0) = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2, \quad (1)$$

где a_1 – активность растворителя, P_1/P_1^0 – относительное давление паров растворителя.

Измерения проводили при давлении насыщенных паров растворителя. Объемную долю полимера ϕ_2 в набухшем состоянии рассчитывали с помощью уравнения

$$V = [1 + (d_2/d_1)W], \quad (2)$$

где d_1 – плотность растворителя, d_2 – плотность полимера/смеси полимеров соответственно (г·см⁻³), W – количество поглощенного полимером/смесью растворителя в расчете на единицу массы материала (г·г⁻¹ полимера).

Заметим, что в случае смеси полимеров величина χ_1 должна рассматриваться как объемная доля компонента, а не индивидуального полимера; рассчитанный таким образом параметр Флори–Хаггинса приобретает физический смысл как величина, характеризующая взаимодействие уже композитного материала (а не конкретного полимера) с растворителем. Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием в гептане.

Параметр взаимодействия полимер–полимер χ_{23} рассчитывали по соотношению Паттерсона [16]

$$(\chi_{12}\phi_a + \chi_{13}\phi_b - \chi_{1(23)})/(\phi_a\phi_b), \quad (3)$$

где χ_{12} , χ_{13} , $\chi_{1(23)}$ – значения параметров взаимодействия Флори–Хаггинса полимер–растворитель (КМЦ и ПВФА с водой) и смесей КМЦ–ПВФА с водой, ϕ_a и ϕ_b – объемные доли каждого полимера в смеси; в случае совместимости полимеров значение $\chi_{23} < 0$ [17].

Для установления области составов, в которых эфир целлюлозы совместим с ПВФА, методом ДМА были определены температуры релаксационных переходов в композитных пленках (табл. 1). В связи с тем что композитные пленки с содержанием ПВФА более 50% оказались весьма хрупкими, для них не удалось получить информацию о поведении полимеров в высокотемпературной области (выше 200°C). При анализе данных ДМА температуру переходов определяли по изменению модуля потерь E'' и изменению тангенса угла механических потерь $\tan\delta$. В качестве примера на рис. 1 приведены температурные зависимости модуля упругости E' , модуля потерь E'' и $\tan\delta$ для КМЦ ($\alpha = 0.5$), смеси КМЦ–ПВФА и ПВФА.

Отметим, что в случае ПВФА с ММ 72 кДа наблюдаются две температуры стеклования T_g при 120 и 145°C, определенные по изменению E'' (рис. 1, в; табл. 1), а также при 124 и 160°C, установленные по температурной зависимости $\tan\delta$. В работе [8] для ПВФА с ММ 230 кДа была определена одна температура стеклования T_g при 135°C. Появление двух релаксационных переходов в пленке ПВФА может быть связано с наличием в полимерной матрице микрообластей с разным содержанием растворителя – воды. Для подтверждения высказанного предположения из образца ПВФА с ММ 230 кДа была выделена фракция полимера с ММ 85 кДа и из ее водного раствора отлита пленка. Затем были определены температуры релаксационных переходов в сформованной пленке и в пленке после дополнительного прогрева (дополнительной сушки) при 105°C в течение 12 ч (рис. 2, а, б). Фракцию полимера выделяли согласно методике [4].

Видно, что в сформованной пленке наблюдаются два релаксационных перехода при 102 и 139°C (по изменению E''), причем высокотемпературный переход наблюдается только в виде плеча. Высокотемпературный переход близок по значению к T_g высокомолекулярного ПМФА. После дополнительной сушки пленки температура высокотемпературного перехода незначительно возросла от 139 до 143°C, а интенсивность низкотемпературного перехода существенно повысилась от 102 до 126°C (рис. 2, б). Постоянство высокотемпературного пе-

Таблица 1

Температуры переходов в композитных пленках, определенные методом ДМА

Состав, мас%		Температура перехода в пленках, °С		
эфир целлюлозы	ПВФА	по E''	по $\text{tg}\delta$	предельно достигнутая температура в ходе опыта ДМА
NaКМЦ ($\alpha = 1.0$)–ПВФА				
100	0	216	247	279
90	10	134	236	252
80	20	156	236	260
50	50	134	189	245
0	100	120, 145	124, 164	170
КМЦ ($\alpha = 0.5$)–ПВФА				
100	0	234	240	260
90	10	165, 219	171, 231	245
80	20	137, 227	187, 237	245
50	50	137	179	200
0	100	120, 145	124, 164	170
НКМЦ ($\alpha = 0$)–ПВФА				
100	0	219	232	240
90	10	116, 208	129, 212	225
80	20	133, 203	175, 211	221
50	50	127	172	190
0	100	120, 145	124, 164	170

рехода и повышение значений температуры низкотемпературного перехода после дополнительной сушки пленки могут быть объяснены тем, что в пленке ПВФА существуют микрообласти с разным содержанием влаги. В аморфных зонах полимера может присутствовать большее количество растворителя (воды) по сравнению с высокоупорядоченными зонами, в результате чего наблюдаются два и более температурных перехода. Подобная закономерность наблюдалась ранее и для пленок поливинилового спирта [18]. Полагаем, что в пленке ПВФА с ММ 72 кДа наблюдаемые два температурных перехода обусловлены присутствием в матри-

це прочно- и слабосвязанной воды в аморфных высокоупорядоченных зонах полимера.

Для NaКМЦ наблюдаются два температурных перехода при 191 и 243°C, определенные по изменению модуля потерь E'' , и при 194 и 264°C, определенные по изменению $\text{tg}\delta$ (табл. 1). Первый температурный переход относится к температуре стеклования полимера. Температуры стеклования NaКМЦ и ряда других производных целлюлозы в интервале 160–205°C были определены ранее в работах [8, 19–22]. Следует отметить, что в зависимости от метода определения температурных переходов, а также от природы использованного

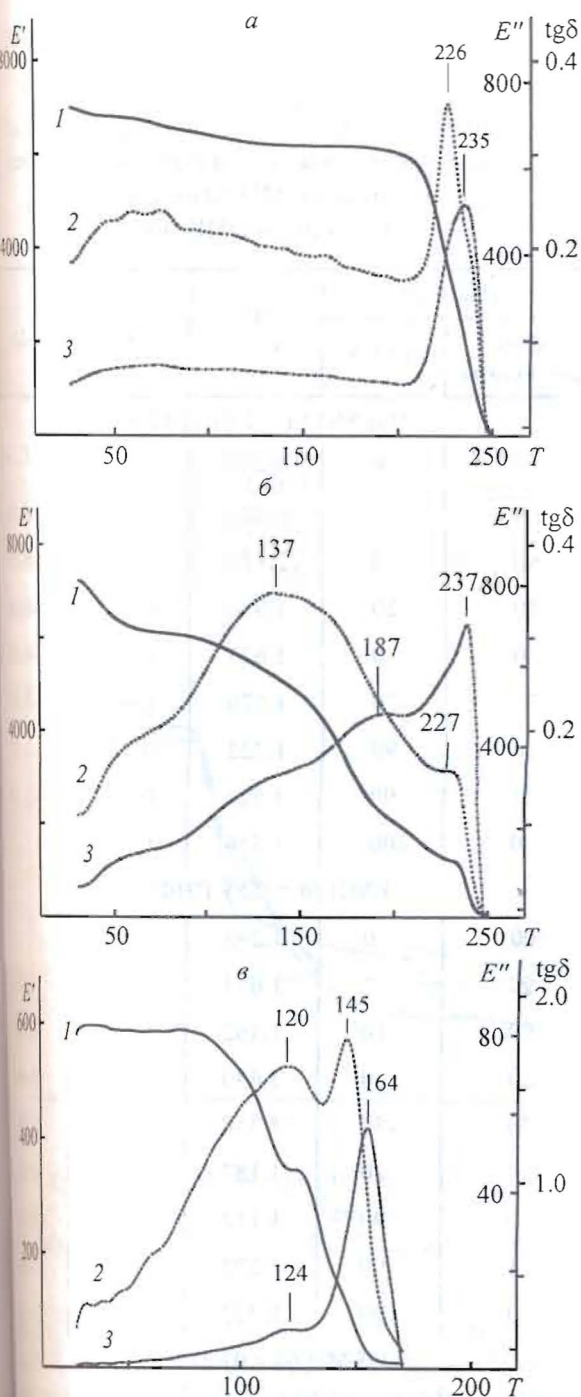


Рис. 1. Зависимость модуля упругости E' (МПа) (1), модуля потерь E'' (МПа) (2) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (3) для пленок КМЦ ($\alpha = 0.5$) (а), КМЦ с 20% ПВФА (б) и ПВФА (в) от температуры T (°C).

изменения температуры стеклования могут существенно изменяться [23, 24].

При увеличении содержания второго компонента в смеси NaКМЦ –ПВФА наблюдается снижение T_g от 216 до 120°C (по E') и от 247 до 124°C

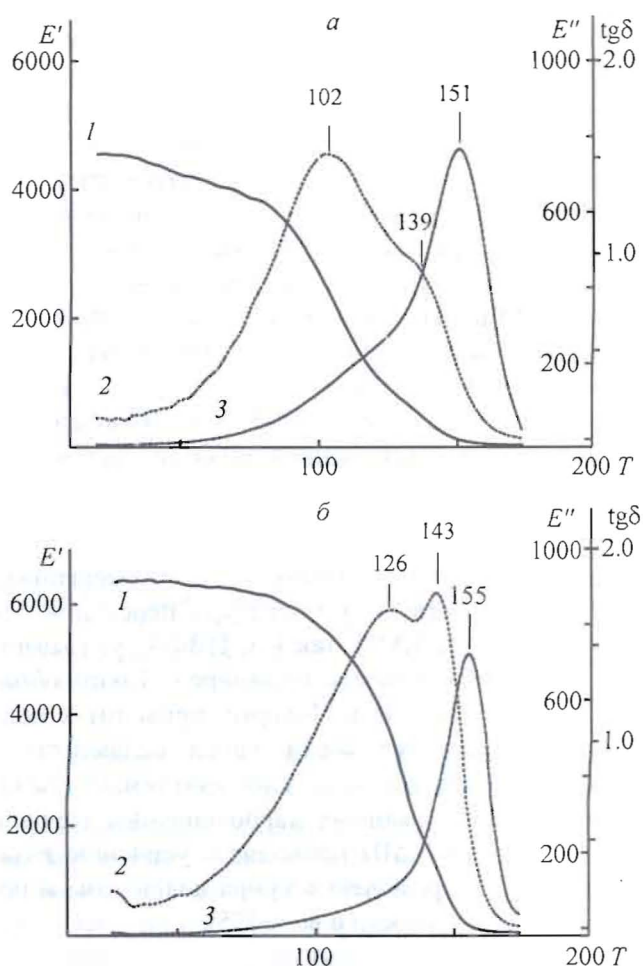


Рис. 2. Зависимость модуля упругости E' (МПа) (1), модуля потерь E'' (МПа) (2) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (3) для пленок ПВФА с ММ 85 кДа после формования (а) и дополнительной сушки при 105°C (б) от температуры T (°C).

(по $\text{tg}\delta$). Наличие только одной температуры стеклования указывает на совместимость NaКМЦ с ПВФА в изученном интервале составов смесей полимеров.

В случае частично ионизированного эфира целлюлозы КМЦ ($\alpha = 0.5$) для композитных пленок КМЦ–ПВФА наблюдаются две величины T_g , определенные по изменению E'' и $\text{tg}\delta$, при содержании ПВФА 10–20%. При содержании ПВФА 50% наблюдается одна температура стеклования. Отметим, что наблюдается тенденция снижения низкотемпературного перехода от 165 (10% ПВФА) до 137°C (50% ПВФА) с повышением содержания второго компонента смеси. Эти значения можно отнести к значениям T_g ПВФА. Величина T_g эфира целлюлозы (высокотемпературный переход) практически не изменяется. Снижение или повышение

значений T_g одного из полимерных компонентов может быть обусловлено эффектом пластификации одного полимера другим. Вследствие хрупкости композитных пленок с содержанием ПВФА 50% и выше не удалось изучить их поведение при температурах выше 200°C, поэтому трудно судить о наличии температурного перехода, относящегося к чистой КМЦ. Для данной системы можно предположить, что изменение значений низкотемпературного перехода в зависимости состава смесей, а также наличие одного температурного перехода в композите при содержании ПВФА 50% указывают на существование ограниченной области составов, в которой полимеры могут быть совместимы или частично совместимы.

Для системы НКМЦ–ПВФА во всех смешанных пленках присутствуют температуры переходов, относящиеся как к КМЦ, так и к ПВФА, указывающие на несовместимость полимеров. Таким образом, перевод NaКМЦ в Н-форму приводит к полной потере совместимости эфира целлюлозы с ПВФА. Это может быть обусловлено тем, что появление неионизированных карбоксильных групп в макромолекулах КМЦ приводит к усилению взаимодействий макромолекул эфира целлюлозы и потере его растворимости в воде [25].

В табл. 2 представлены результаты исследования методом сорбции паров растворителя взаимодействия полимеров с водой и друг с другом. По мере перевода эфира целлюлозы из ионизированной формы (NaКМЦ) в неионизированную (НКМЦ) значения параметра взаимодействия полимер–растворитель χ_1 возрастают от 0.583 до 0.742, что указывает на ухудшение сродства КМЦ к воде. Следует отметить, что вода для NaКМЦ является более хорошим растворителем, чем для ПВФА, на что указывает сравнение величин χ_1 (0.583 и 0.656). Отрицательные величины значений χ_{23} для смесей NaКМЦ–ПВФА подтверждают результаты исследований методом ДМА, также свидетельствующие о том, что эти полимеры совместимы во всем изученном интервале составов. Для смесей на основе КМЦ с промежуточной степенью ионизации ($\alpha = 0.5$) с ПВФА наблюдается только частичная совместимость эфира целлюлозы с ПВФА при содержании последнего больше 70% или в области малых добавок КМЦ к синтетическому полимеру соответственно. В случае смесей НКМЦ–ПВФА полимеры являются несовместимыми во всем изученном интервале составов, на что указывает отсутствие отрицательных значений χ_{23} .

Таблица 2

Количество сорбированных паров воды W и значения параметров взаимодействия полимер–растворитель χ_1 и полимер–полимер χ_{23} для смесей КМЦ разной степени ионизации с ПВФА

Состав, мас%		W , $г \cdot г^{-1}$	χ_1	χ_{23}
эфир целлюлозы	ПВФА			
NaКМЦ ($\alpha = 1.0$)–ПВФА				
100	0	2.477	0.583	
99	1	2.391	0.586	-0.30
90	10	2.123	0.597	-0.09
80	20	1.956	0.606	-0.08
50	50	1.627	0.619	-0.07
30	70	1.579	0.630	-0.05
10	90	1.223	0.677	-0.42
1	99	1.324	0.683	-2.18
0	100	1.556	0.656	
КМЦ ($\alpha = 0.5$)–ПВФА				
100	0	1.295	0.662	
99	1	1.653	0.626	5.07
90	10	1.462	0.642	0.24
80	20	1.430	0.655	0.06
50	50	1.338	0.668	0.01
30	70	1.187	0.679	-0.02
10	90	1.112	0.692	-0.18
1	99	1.275	0.682	-0.44
0	100	1.433	0.656	
НКМЦ ($\alpha = 0$)–ПВФА				
100	0	0.823	0.742	
99	1	1.370	0.655	8.70
90	10	1.598	0.645	1.80
80	20	1.607	0.641	0.55
50	50	1.863	0.619	0.36
30	70	1.902	0.619	0.37
10	90	1.877	0.618	0.72
1	99	1.685	0.634	4.53
0	100	1.433	0.656	

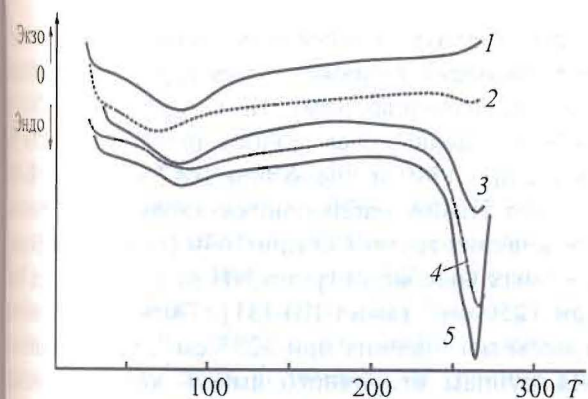


Рис. 3. ДСК термограммы ($\text{мВт} \cdot \text{мг}^{-1}$) пленок NaKMC (1), смесей NaKMC–ПВФА (2–4) и ПВФА (5). T – температура ($^{\circ}\text{C}$).
Содержание ПВФА (мас%): 2 – 10, 3 – 50, 4 – 90; то же для рис. 4.

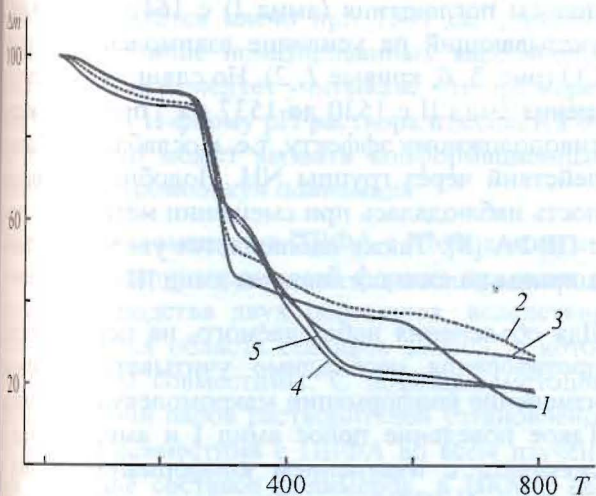


Рис. 4. Кривые ТГА пленок NaKMC (1), смесей NaKMC–ПВФА (2–4) и ПВФА (5).
 Δm – потеря массы пленок (мас%), T – температура ($^{\circ}\text{C}$).

На рис. 3 приведены ДСК термограммы пленок NaKMC, ПВФА и смесей NaKMC–ПВФА. В интервале температур 70–95 $^{\circ}\text{C}$ для всех образцов наблюдается эндотермический пик, который относится к испарению остаточной воды из пленок. Для ПВФА также виден эндотермический пик при 263 $^{\circ}\text{C}$, соответствующий плавлению полимера. По мере уменьшения доли ПВФА в смесях площадь пика его плавления уменьшается. Подобная закономерность наблюдается и для других полимерных смесей [26, 27]. Следует отметить, что температуры стеклования полимеров могут быть отчетливо определены лишь после предварительного прогрева пленок (с целью удаления связанной воды) и последующего снятия ДСК термограмм.

Таблица 3

Характеристики композитных пленок NaKMC–ПВФА по данным ТГА*

Содержание ПВФА, %	m_0 , % (при $T=797^{\circ}\text{C}$)	$T_{1\%}$	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{\text{пл}}$
		$^{\circ}\text{C}$			
0	14.5	248	271	280	–
10	26.6	250	270	277	261.6
50	25.7	250	270	279	264.9
90	18.5	245	264	272	266.3
100	17.8	242	258	266	264.2

* m_0 – коксовый остаток, % от исходной массы пленок; $T_{1\%}$, $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ – температуры потери 1, 5 и 10% массы пленок соответственно; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления пленок.

Термостабильность композитных пленок NaKMC–ПВФА была изучена с помощью метода ТГА. На рис. 4 приведены кривые ТГА, в табл. 3 – результаты их анализа. Вид кривых показывает, что все пленки содержат до 10% связанной воды, которая удаляется при нагревании до 140–150 $^{\circ}\text{C}$. На это указывают и кривые ДСК (рис. 3). Сравнение данных ДСК и ТГА показывает, что после плавления NaKMC (при температуре выше 250 $^{\circ}\text{C}$) начинается интенсивное разложение эфира целлюлозы (максимум экзо-термического пика на кривой ДСК соответствует 283 $^{\circ}\text{C}$) [23, 28]. Более подробно эффекты дегидратации в водорастворимых эфирах целлюлозы рассмотрены в работе [22]. Отметим, что в зависимости от условий эксперимента (в токе азота или на воздухе) в процессе нагрева NaKMC может происходить деструкция эфира целлюлозы вследствие декарбоксилирования и каталитического действия NaOH, образующегося в результате этого процесса [22]. При температурах выше 300 $^{\circ}\text{C}$ происходит дальнейшее разложение образовавшихся продуктов с выделением CO_2 и образованием коксового остатка. В случае ПВФА (рис. 4, кривая 5) начало плавления полимера наблюдается при 242 $^{\circ}\text{C}$ (максимум пика на кривой ДСК при 283 $^{\circ}\text{C}$) с одновременным началом термодеструкции макромолекул. Следует отметить, что коксовый остаток NaKMC и ПВФА после прогрева до 797 $^{\circ}\text{C}$ составляет 14.5 и 17.8% соответственно (табл. 2). В случае смесей NaKMC–ПВФА коксового остатка оказалось значительно больше, чем для исходных полимеров. Можно полагать, что продукты распада каждого из поли-

меров изменяют протекание химических реакций термического разложения, характерные для НКМЦ и ПВФА.

С целью выяснения механизма взаимодействия КМЦ с ПВФА в твердом состоянии были сняты ИК Фурье-спектры полученных пленок. На рис. 5 приведены спектры НКМЦ и НКМЦ, а также ПВФА с КМЦ в ионизированной и неионизированной форме. Для более удобного анализа смесей КМЦ-ПВФА были сняты разностные спектры: из ИК спектров смесей вычтены спектры КМЦ. В ИК спектре НКМЦ наблюдаются полосы поглощения при 1600 и 1415 см^{-1} , относящиеся к антисимметричным и симметричным колебаниям ионизированных карбоксильных групп COO^- , полоса при 2900 см^{-1} , относящаяся к CH_2 - и CH -группам, а

также размытая полоса в области 3200–3600 см^{-1} , относящиеся к гидроксильным группам целлюлозы и ее производных [29]. При переводе НКМЦ в Н-форму появляются полосы поглощения COOH -групп при 1740 и плечо при 1647 см^{-1} [30]. В ИК спектре ПВФА наблюдаются характерные полосы поглощения групп CO при 1640 (амид I), деформационных колебаний групп NH при 1530 (амид II) и при 1250 см^{-1} (амид III) [31]. Также наблюдаются полосы поглощения при 3255 см^{-1} , (относящиеся к NH -группам вторичного амида, которые связаны водородными связями), при 3050 см^{-1} [резонанс Ферми между деформационными колебаниями групп NH (амид II) и валентными колебаниями этих же групп] и полоса при 3475 см^{-1} , указывающая на присутствие остаточной воды в пленке.

При смешении НКМЦ с ПВФА происходит сдвиг полосы поглощения (амид I) с 1640 до 1650 см^{-1} , указывающий на усиление взаимодействий групп CO (рис. 5, б, кривые 1, 2). Но сдвиг полосы поглощения амид II с 1530 до 1537 см^{-1} приводит к противоположному эффекту, т.е. к ослаблению взаимодействий через группы NH . Подобная закономерность наблюдалась при смешении метилцеллюлозы с ПВФА [8]. Также наблюдается увеличение ширины полосы поглощения амид III.

Для объяснения наблюдаемого, на первый взгляд, противоречия необходимо учитывать возможное изменение конформации макромолекул полиамида. Такое поведение полос амид I и амид II следует связывать с изменением конформации ПВФА матрицы НКМЦ, подобно тому как это имеет место в нейлонах при переходе из α -конформации в γ -конформацию [32]. Конформационные изменения связаны с поворотом амидной группы по отношению к оси спирали. Следует отметить, что оба эти конформации в соответствии со спектральными характеристиками (при анализе полос поглощения амид I и амид II в ИК спектре чистого ПВФА) присутствуют в исходном полиамиде. Можно полагать, что при введении ПВФА в матрицу НКМЦ происходит перераспределение их относительного содержания в макромолекулах. Такой структурный переход полиамида может быть обусловлен молекулярным взаимодействием макромолекул НКМЦ и ПВФА в области составов, в которых полимеры совместимы. Данные ДМА и сорбции паров растворителя подтверждают высказанное предположение.

Поскольку НКМЦ несовместима с ПВФА, существенных изменений в характерных полосах погло-

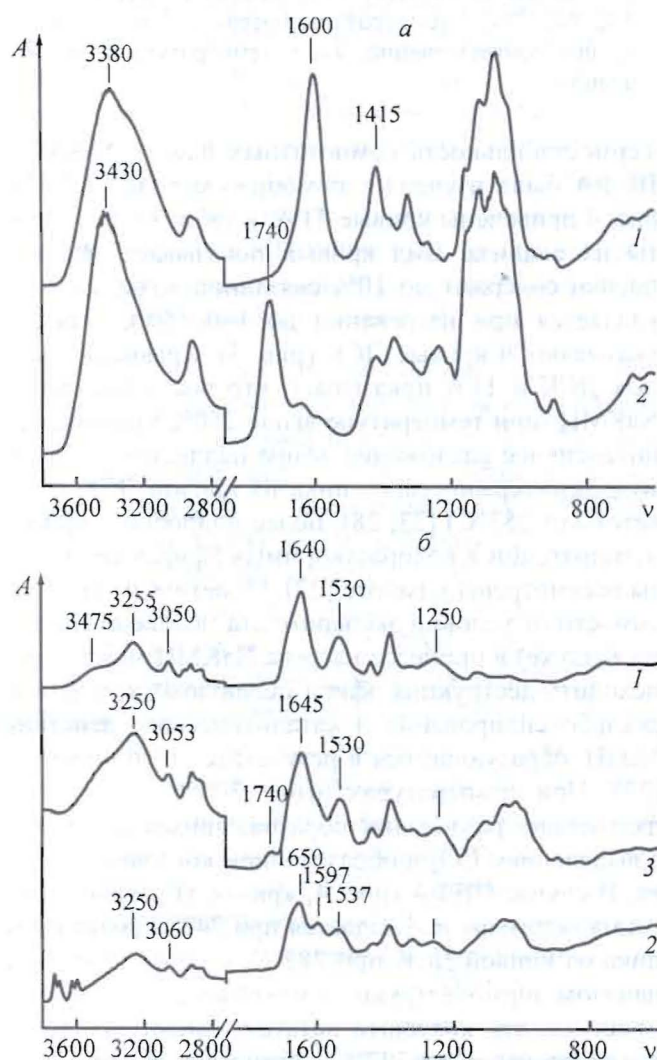


Рис. 5. ИК Фурье-спектры НКМЦ (1), НКМЦ (2) (а) и ПВФА (1), смесей (50:50) НКМЦ-ПВФА (2), НКМЦ-ПВФА (3) (б).

A – абсорбция (отн. ед.), ν – волновое число (см^{-1}).

ния полиамида в ИК спектре смеси двух полимеров не должно наблюдаться. Но, как видно из рис. 5, б, кривая 3, в ИК спектре смеси НКМЦ–ПВФА также наблюдается сдвиг полос поглощения, но в меньшей степени. Происходит смещение полосы поглощения амид I с 1640 до 1645 см^{-1} , но при этом нет смещения полосы поглощения амид II у полосы поглощения амид III увеличивается полуширина. Можно полагать, что наблюдаемые изменения полос поглощения ПВФА связаны с взаимодействием двух полимеров на границе раздела фаз. Кроме того, следует учитывать вероятность присутствия в пленках НКМЦ–ПВФА ионизированных карбоксильных групп. Даже при полном переводе NaKMЦ в Н-форму (по данным кондуктометрического титрования) остается слабая полоса поглощения групп COO^- в области 1600 см^{-1} (рис. 5, а, кривая 2). В ИК спектре смеси НКМЦ–ПВФА наблюдается плечо при 1597 см^{-1} , указывающее на наличие ионизированных карбоксильных групп. Также следует учитывать, что при переводе NaKMЦ в Н-форму pH раствора изменяется от 5 до 3.0, что может вызвать конформационные изменения макромолекул полиамида.

Таким образом, смешение ПВФА с КМЦ в ионизированной и неионизированной формах приводит к изменению сродства двух полимеров, вследствие чего изменяется область составов смесей, в которых полимеры совместимы. С помощью методов ДМА и сорбции паров растворителей установлено, что NaKMЦ совместима с ПВФА во всем изученном интервале составов полимеров, а НКМЦ несовместима с полиамидом. Смешение ПВФА с NaKMЦ приводит к незначительному снижению термостабильности композиционных пленок и увеличению коксового остатка.

Введение ПВФА в матрицу эфира целлюлозы приводит к изменению структурной организации полиамида. Наблюдается конформационный переход, обусловленный взаимодействием макромолекул ПВФА и NaKMЦ в области составов, в которых полимеры совместимы, на границе раздела фаз, а также вследствие изменения pH среды при переходе от NaKMЦ к Н-форме.

Выводы

Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы совместима с поли-N-винилформамидом во всем изученном интервале составов смесей полимеров, тогда как Н-форма несовместима с полиамидом.

2. Продукты распада каждого из полимеров изменяют протекание химических реакций термического разложения, характерных для натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и поли-N-винилформамида.

3. Введение поли-N-винилформамида в матрицу натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы приводит к изменению структурной организации полиамида. Наблюдается конформационный переход, обусловленный межмолекулярным взаимодействием макромолекул натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и поли-N-винилформамида. При смешении поли-N-винилформамида с Н-формой также наблюдается конформационный переход полиамида, обусловленный изменением pH среды и возможным взаимодействием полимеров на границе раздела фаз.

Список литературы

- [1] Nabi Saheb D., Jog J.P. // Adv. Polym. Technol. 1999. V. 18. N 4. P. 351–363.
- [2] Бочек А.М. // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 11. С. 1761–1770.
- [3] Chang Ch., Zhang L. // Carbohydrate Polymers. 2011. V. 84. N 1. P. 40–53.
- [4] Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Ebel C. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2004. Т. 46А. № 10. С. 1732–1737.
- [5] Кирш Ю.Э., Семина Н.В., Калниньш К.К. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 38Б. № 11. С. 1905–1908.
- [6] Tzeng J.-K., Hou S.-S. // Macromolecules. 2008. V. 41. N 4. P. 1281–1288.
- [7] Бочек А.М., Nishiyama Sh., Забивалова Н.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2010. Т. 52А. № 8. С. 1379–1385.
- [8] Бочек А.М., Sh.Nishiyama, Забивалова Н.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2011. Т. 53А. № 5. С. 716–725.
- [9] Бочек А.М., Шевчук И.Л., Гаврилова И.И. и др. // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 9. С. 1524–1529.
- [10] Feng X., Pelton R. // Macromolecules. 2007. V. 40. N 5. P. 1624–1630.
- [11] Feng X., Pelton R., Leduc M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. N 20. P. 6665–6671.
- [12] Miao Ch., Chen X., Pelton R. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. N 20. P. 6486–6493.
- [13] Юсупова Л.Д., Бочек А.М., Петропавловский Г.А. // ЖПХ. 1994. Т. 67. № 7. С. 1187–1191.
- [14] Бочек А.М., Петропавловский Г.А., Юсупова Л.Д. и др. // ЖПХ. 1997. Т. 70. № 12. С. 2048–2052.
- [15] Тагер А.А. Физико-химия полимеров. 4-е изд. / Под ред. А.А.Аскадского. М.: Научный мир, 2007. 576 с.

- [16] Su C.S., Patterson D. // *Macromolecules*. 1974. V. 10. N 3. P. 708–712.
- [17] Scott R.L. // *J. Polym. Sci.* 1952. V. 9. P. 423–432.
- [18] Озерин А.Н., Перов С.Н., Зеленецкий А.Н. и др. // *Рос. нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 5–6. С. 107–113.
- [19] Васильева Г.Г., Волкова Л.А., Петропавловский Г.А. et al. // *Cellulose Chem. a. Technol.* 1977. V. 11. N 6. P. 639–645.
- [20] Almasi H., Ghanbarzadeh B., Entezami Ali A. // *Int. J. Biological Macromolecules*. 2010. V. 46. N 1. P. 1–5.
- [21] Rimdusit S., Jingjid S., Damrongsakkul S. et al. // *Carbohydrate Polym.* 2008. V. 72. N 3. P. 444–455.
- [22] Симанович И.Е., Петропавловский Г.А., Ларина Э.И. и др. // *ЖПХ*. 1991. Т. 64. № 3. С. 626–632.
- [23] Luo K., Yin J., Khutoryanskaya O.V., Khutoryanskiy V.V. // *Macromol. Biosci.* 2007. V. 8. N 2. P. 184–192.
- [24] Romero R.B., Leite C.A.P., Goncalves M.C. // *Polymer*. 2009. V. 50. N 1. P. 161–170.
- [25] Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988. 297 с.
- [26] Сашина Е.С., Внучкин А.В., Новоселов Н.П. // *ЖПХ*. 2066. Т. 79. № 10. С. 1664–1667.
- [27] Sugimoto M., Kawahara M., Teramoto Y. et al. *Carbohydrate Polym.* 2010. V. 79. N 4. P. 948–954.
- [28] Bao Y., Ma J., Li N. // *Carbohydrate Polym.* 2011. V. 84. N 1. P. 76–82.
- [29] Жбанков Р.Г., Козлов П.В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1983.
- [30] Забивалова Н.М., Бочек А.М., Калюжная Л.М. и др. // *ЖПХ*. 2003. Т. 76. № 12. С. 2048–2052.
- [31] Белами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: ИЛ. 1957.
- [32] Дехант И., Данц Р., Кимер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия. 1976. 471 с.