

УДК 541.64

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

© 2023 г. Д. Л. Буслаев<sup>а</sup>, А. Л. Диденко<sup>а</sup>, А. М. Бочек<sup>а,\*</sup>, В. В. Кудрявцев<sup>а</sup>, В. Е. Смирнова<sup>а</sup>,  
И. В. Гофман<sup>а</sup>, И. В. Абалов<sup>а</sup>, В. Е. Юдин<sup>а</sup>, В. К. Лаврентьев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

\*e-mail: abochek@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2023 г.

После доработки 03.05.2023 г.

Принята к публикации 17.05.2023 г.

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

DOI: 10.31857/S2308112023700487, EDN: TYUAOR

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

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

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

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

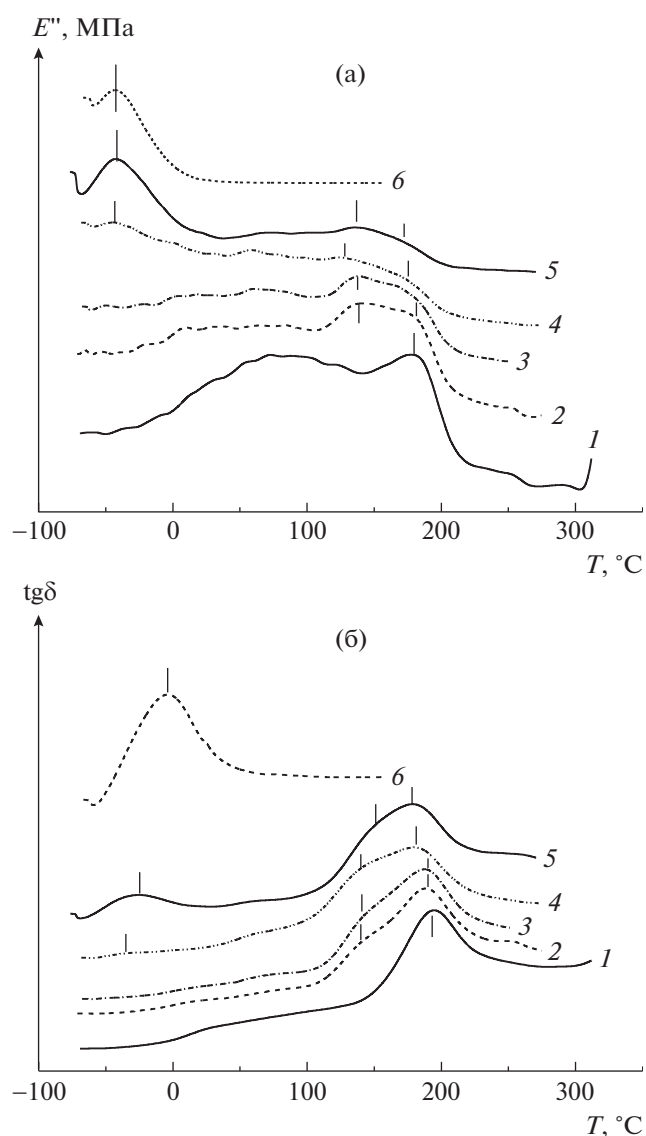
Цель настоящей работы – получение из смесей растворов МЦ и ПУИ в ДМАА композиционных пленок, исследование их механических характеристик, совместимости полимеров в твердом состоянии и структурной организации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

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

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



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

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

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

Температуру релаксационных переходов определяли методом ДМА на установке “DMA 242C” фирмы “Netzsch” в температурном диапазоне  $-100\dots+300^\circ\text{C}$  при частоте 1 Гц и при скорости нагревания образцов 5 град/мин.

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

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

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

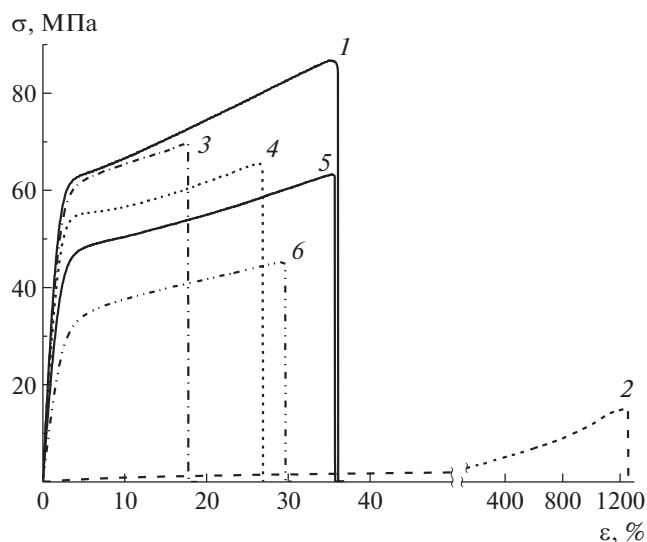
**Таблица 1.** Температуры переходов в композиционных пленках МЦ–ПУИ, определенные методом ДМАА

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

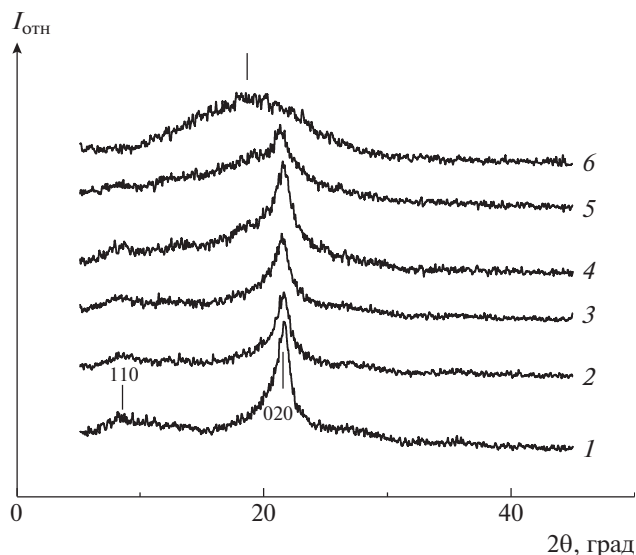
оказывает один из компонентов композиции, а именно МЦ. Даже материал, содержащий равные доли обоих компонентов, отличается от пленки чистой МЦ всего в 2.5 раза по величине  $E$  и в 1.5 раза по величине  $\sigma_p$ . В то же время  $E$  и  $\sigma_p$  этой композитной пленки в 80 и в 16 раз соответственно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

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

Структурная организация композиционных пленок изучена методом РСА (рис. 3). Рефлексы на рентгенодифрактограмме МЦ при угле  $2\theta$  в области  $8^\circ$ – $10^\circ$  и  $21.6^\circ$  относятся к плоскостям [110] и [020] и указывают на высокоупорядоченную



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



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

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

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

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

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

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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