

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:539.2:547.458.82

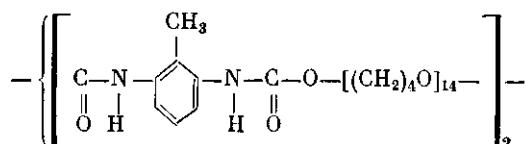
## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ МЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ И ВЯЗКОУПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ МЕТИЛЦЕЛЛЮЗА — ПОЛИУРЕТАН

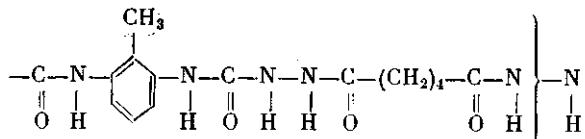
Керча Ю. Ю., Хайленко Л. В., Чарнецкая А. Г.,  
Шелковникова Л. А., Липатов С. Ю.

Реологическими, термомеханическими и диэлектрическими исследованиями установлено изменение структурной организации метилцеллюзы в зависимости от растворителя (воды или ДМФА). Введение метилцеллюзы в сегментированный ПУ приводит к перераспределению межмолекулярных взаимодействий в бинарной системе, что существенно влияет на вязкоупругое поведение системы. При концентрации метилцеллюзы в системе, соответствующей эквивалентному соотношению полярных групп в метилцеллюзах и ПУ, на всех зависимостях состав — свойства наблюдается резкое изменение свойств; характер этого изменения определяется структурной организацией метилцеллюзы в зависимости от типа растворителя.

Хорошо известна способность метилцеллюзы (МЦ) к агрегированию в водных растворах, следствием чего является аномальная зависимость вязкости от температуры, т. е. увеличение вязкости растворов МЦ с ростом температуры [1]. В зависимости от условий получения агрегаты МЦ могут иметь различную надмолекулярную структуру (аморфную изотропную, аморфную анизотропную, кристаллическую) [2]. Способность к самоорганизации надмолекулярной структуры МЦ в растворах существенно влияет на физико-механические свойства пленок, причем, чем больше размеры частиц в растворе, тем выше способность пленок к ориентационному упрочнению [3]. Активность макромолекул МЦ по отношению к межмолекулярным взаимодействиям использована нами при создании бинарных полимерных систем. В качестве парного полимера к МЦ выбран сегментированный ПУ, свойства которого в значительной степени определяются глубиной протекания сегрегационных процессов термодинамически несовместимых составляющих его блоков различной химической природы [4]. Для создания пространственных структур МЦ различного рода наряду с водными растворами исследованы растворы МЦ в ДМФА, являющимся общим растворителем для обоих полимеров, но обладающим меньшим сродством к МЦ, чем вода. В работе проведены сравнительные исследования реологических свойств исходных растворов МЦ, растворов бинарных смесей полимеров, термомеханических и диэлектрических свойств пленок, полученных из данных растворов.

Объектом исследования служила МЦ марки МЦ-400 (водорастворимая) ТУ 6-01-117-72, в которой одна из трех гидроксильных групп замещена на метаксильную. Сегментированный ПУ использован в виде 20%-ной водной дисперсии или в виде раствора в ДМФА. Синтез проводили по методике [5] на основе олигоокситетраметиленгликоля с  $M=1000$  (ОТМГ-1000), 2,4-толуилендиизоцианата и дигидразида адипиновой кислоты в соотношении 1:2:1. Структурная формула элементарного звена имеет вид





Для исследованной бинарной системы МЦ – ПУ основным типом водородных связей является  $\text{H} \dots \text{O}$ . Соотношение активных групп  $\text{O}$  МЦ и  $\text{NH}$ -групп ПУ в эквивалентном соотношении 1 : 1,8. Исходные растворы МЦ готовили путем ее растворения в горячей воде с последующим охлаждением или в ДМФА при

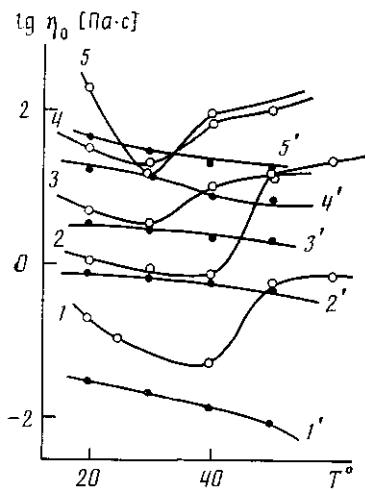


Рис. 1

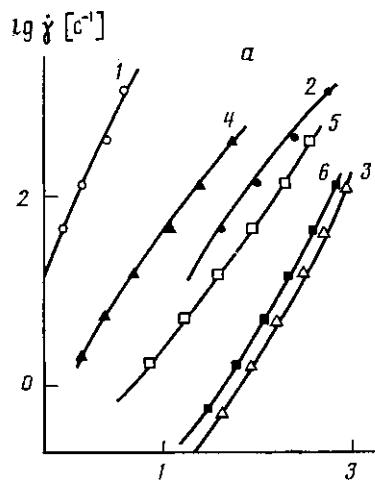


Рис. 2

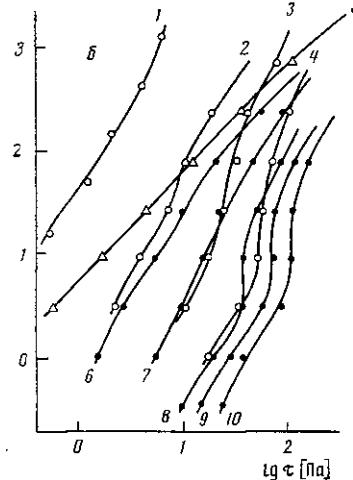


Рис. 2

комнатной температуре при интенсивном перемешивании. Смеси готовили, растворяя МЦ в водной дисперсии ПУ или при совместном растворении полимеров в общем растворителе (ДМФА). Пленки отливали из растворов на подложку, сушили при комнатной температуре и затем вакуумировали при 60–70°.

Вязкость растворов измеряли на реовискозиметре «Реотест-2» в интервале скоростей сдвига  $0,2 \dots 1,3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$  и напряжений сдвига  $1,6 \dots 3 \cdot 10^3 \text{ Па}$  при  $20 \dots 60^\circ$ . Для характеристики реологического поведения исследованных систем выбраны следующие величины: наибольшая ньютоновская вязкость  $\eta_0$ , которая характеризует течение с неразрушенной структурой и рассчитывается из зависимости вязкости от напряжения сдвига  $\tau$  при  $\tau \rightarrow 0$ ; наименьшая ньютоновская вязкость  $\eta_\infty$ , которая соответствует течению системы с разрушенной структурой и определяется из зависимости  $\dot{\eta} = 1/\tau$  при  $\tau \rightarrow \infty$ ; предел текучести  $\tau_0$ , который совпадает с началом текучести (ползучести), при  $\tau < \tau_0$  остаточные деформации практически не развиваются; эффективная энергия активации вязкого течения  $E$ , которую определяли по  $\eta_0$  и нахождение вязкостей  $\eta_0/\eta_\infty$ , определяющее степень структурирования системы.

**Реологические характеристики исследуемых систем**

Образец	[МЦ] в растворе или в ПУ, %	Растворитель	Вязкость, Па·с		Предел текучести $\tau_0$ , Н/м <sup>2</sup>	Предел прочности $\tau_m$ , Н/м <sup>2</sup>
			$\eta_0$	$\eta_\infty$		
МЦ-1	0,99	Вода	0,15	0,05	1,82	Нет
	1,96	»	1,19	0,44	6,46	»
	2,91	»	5,24	1,96	11,75	»
	3,85	»	36,79	3,18	13,80	»
	4,74	»	223,65	4,51	15,14	»
МЦ-2	1,04	ДМФА	0,06	0,003	0,35	Нет
	2,06	»	1,45	0,03	1,3	»
	3,06	»	8,70	0,05	7,1	»
	4,04	»	20,9	0,12	13,0	43,65
	5,0	»	81,3	0,55	15,0	63,0
ПУ	0	Вода	0,01	—	—	Нет
МЦ-1 – ПУ	4,8	»	0,45	—	0,35	»
	9,2	»	2,0	0,68	1,3	»
	13,2	»	15,5	3,13	7,1	»
	16,8	»	63,1	—	13,0	»
	18,5	»	109,6	—	15,0	»
ПУ	0	ДМФА	0,19	0,145	—	Нет
МЦ-2 – ПУ	4,76	»	2,63	0,185	1,25	»
	9,10	»	8,12	0,2	5,0	»
	13,04	»	7,86	0,5	13,0	35,40
	16,7	»	66,1	0,5	23,0	69,10
	20,0	»	208,1	1,05	29,0	125,8

Термомеханические исследования проводили на установке УИП-70 конструкции ЦКБ УП АН СССР, описанной в работе [6], при постоянной нагрузке 1,0 МПа, в интервале  $-120 - +250^\circ$ , скорость охлаждения и нагревания 5 и 2,5 град/мин соответственно. По термомеханическим кривым определяли температуры переходов:  $T_1$  – низкотемпературный переход из стеклообразного в высокоэластичное или вязкотекущее состояние и  $T_2$  – высокотемпературный переход в вязкотекущее состояние или в область пластического течения. Исследованные полимеры ПУ и МЦ резко отличаются по своему термомеханическому поведению. Так, для ПУ  $T_1$  – температура расстекловывания гибких блоков, а  $T_2$  – температура размягчения жестких доменов, образованных уретанодержащими блоками, т. е. ПУ – типичный термоэластопласт. МЦ – жесткоцепной полимер, для которого  $T_1$  не определена, а  $T_2$  лежит выше температуры термического разложения полимера. Взаимовлияние обоих полимеров на термомеханическое поведение бинарной системы МЦ – ПУ представляет несомненный интерес, как и исследование молекулярной подвижности этих систем с помощью диэлектрической релаксации.

Диэлектрические измерения проводили с помощью моста переменного тока типа Р-589 при постоянной частоте 1 кГц в диапазоне температур  $-140 - +80^\circ$ . Были исследованы пленки толщиной 0,3 мм. По температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\tg \delta$  определяли температуры максимумов тангенса диэлектрических потерь  $\tg \delta$ , соответствующих дипольно-сегментальной  $T_c$  и дипольно-групповой релаксации  $T_g$ .

На рис. 1 представлена температурная зависимость  $\eta_0$  для водных растворов МЦ и в ДМФА. Известно, что в воде агрегаты молекул МЦ покрыты гидратной оболочкой, а при нагревании раствора молекулы МЦ наряду с конформационными изменениями теряют гидратную оболочку благодаря разрыву водородных связей. При этом происходит агрегирование молекул МЦ на новом уровне, что приводит к застудневанию раствора или образованию сплошной структурной сетки; вязкость растворов с повышением температуры возрастает (рис. 1). Для растворов МЦ в ДМФА такая картина не наблюдается. В этих растворах, как обычно, с повышением температуры вязкость понижается, т. е. аномалия не наблюдается. По-видимому, в МЦ в зависимости от выбора растворителя (воды или ДМФА) организация структуры различна. Это предположение подтверждается при анализе кривых течения растворов МЦ в воде и в ДМФА (рис. 2), а также при рассмотрении реологических характеристик этих растворов (таблица).

Для растворов МЦ в воде (МЦ-1) и в ДМФА (МЦ-2) наблюдается резкое падение вязкости с увеличением  $\tau$  или значительное отклонение от

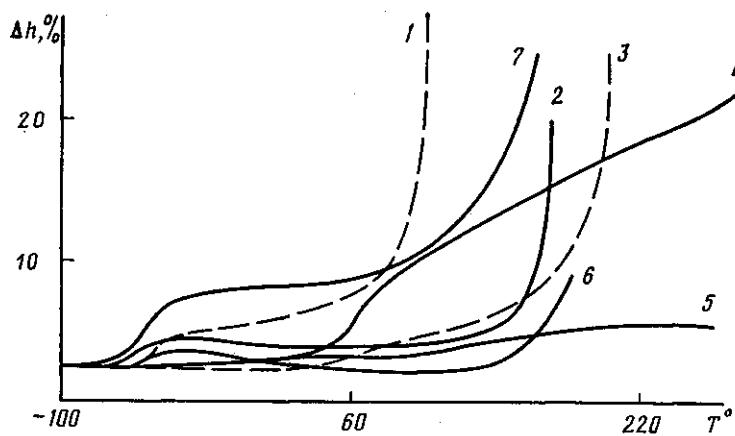


Рис. 3. Термомеханические кривые водной дисперсии ПУ (1), ПУ в ДМФА (2), МЦ-1 (3), МЦ-2 (4), МЦ-2 вакуумированной (5), МЦ-1 – ПУ (6) и МЦ-2 – ПУ (7)

ニュтоновского течения, а также наличие предела текучести. Однако на кривых течения МЦ-2 появляется прямолинейный участок (рис. 2, б, кривые 3, 4), соответствующий лавинообразному разрушению структуры при напряжении  $\tau_m$ , определяющему предел прочности структуры. В таблице приведены значения  $\tau_m$ , рассчитанные по уравнению Кессона [7]. Однако эти значения практически совпадают со значениями  $\tau_m$ , определенными по кривым течения, что согласуется с данными других авторов [8, 9].

Характер кривых течения и появления предела прочности для МЦ-2 позволяет предположить, что из-за плохой растворимости МЦ-2 в растворе образуются крупные агрегаты с прослойкой растворителя, которые можно классифицировать как псевдопластические коллоидные системы, возможно, с коагуляционной структурой [10].

Характер кривых течения бинарных систем МЦ – ПУ тесно связан с течением МЦ. Вязкость МЦ-1 во много раз превышает вязкость водных дисперсий ПУ, поэтому увеличение концентрации МЦ в смеси приводит к увеличению вязкости всей системы. При этом характер кривых течения бинарных смесей МЦ – ПУ существенно зависит от структурной организации МЦ. Так, бинарные системы МЦ-2 – ПУ, как и МЦ-2, по характеру кривых течения могут быть представлены как псевдопластические коллоидные системы, для которых характерно резкое падение вязкости с увеличением  $t$ , наличие предела текучести, а также предела прочности. Вязкость системы значительно превышает суммарную вязкость отдельных компонентов, причем вязкость смеси увеличивается тем сильнее, чем меньше концентрация МЦ. Это свидетельствует о том, что в конкурирующем процессе взаимодействия между одноименными молекулами МЦ и разноименными молекулами МЦ и ПУ превалирует взаимодействие между разноименными молекулами, что особенно сильно проявляется при малых концентрациях МЦ.

Различие структурной организации МЦ в различных растворителях приводит к изменению вязкоупругих свойств бинарных смесей МЦ – ПУ. Вид термомеханических кривых (рис. 3) и положение температур переходов  $T_1$  и  $T_2$  свидетельствуют о перераспределении межмолекулярных взаимодействий в ПУ в присутствии МЦ, причем этот эффект зависит от структурной организации МЦ в растворе и от концентрации МЦ в ПУ. Как видно из рис. 3 (кривые 3, 4), появление низкотемпературного перехода для МЦ ( $35^\circ$  для МЦ-1 и  $-60^\circ$  для МЦ-2) указывает на то, что в пленках МЦ прочно удерживается растворитель, что хорошо известно для целлюлозы и ее производных [11]. В пленках МЦ-1, кроме того, образуются прочные структурные формы, которые разрушаются при  $\sim 200^\circ$  ( $T_2$ ). Для МЦ-2  $T_1$  соответствует плавлению ДМФА, обусловливая начало пластического течения. Температура текучести  $T_2$  не достигается, сохраняется

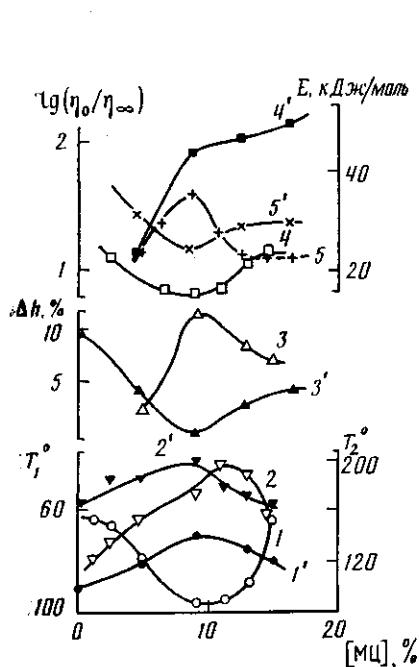


Рис. 4

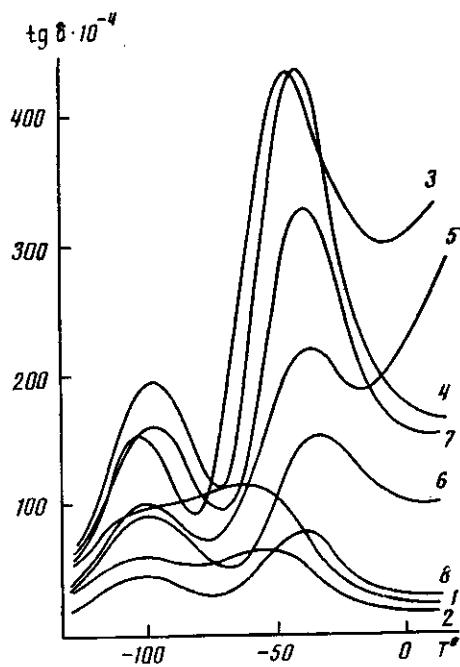


Рис. 5

Рис. 4. Концентрационная зависимость реологических и термомеханических характеристик композиций в воде (1-5) и в ДМФА (1'-5'):  $T_1$  (1, 1'),  $T_2$  (2, 2'),  $\Delta h$  (3, 3'),  $\lg \eta_0/\eta_\infty$  (4, 4') и  $E$  (5, 5')

Рис. 5. Температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  МЦ-1 (1), МЦ-2 (2), водной дисперсии ПУ (3), ПУ в ДМФА (4); концентрация МЦ-1 в композиции 11,2 (5), 18,5 (6); концентрация МЦ-2 в композиции 11,10 (7), 20% (8)

возможность пластического течения вплоть до температуры термического разложения полимера.

Следует предположить, что образованная в растворе структура МЦ-2 в виде крупных агрегатов МЦ с прослойкой ДМФА сохраняется в пленках, а скольжение или пластическое течение происходит по граничным областям. При высушивании в вакууме таких образцов (рис. 3, кривая 5) деформируемость уменьшается вследствие потери избытка растворителя,  $T_1$  остается неизменным, а  $T_2$  не достигается, т. е. структурная организация сохраняется. Таким образом, полимер, полученный из растворов МЦ, обладает свойствами термопласта, для МЦ-1 наблюдается  $T_2$ , а МЦ-2 способен к пластическому течению вплоть до температуры термического разложения.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости термомеханических свойств в сравнении с реологическими характеристиками исследованных систем МЦ-1 — ПУ и МЦ-2 — ПУ. Кривые 1, 1' и 2, 2' показывают изменение температур переходов в зависимости от концентрации МЦ-1 и МЦ-2 в смеси, кривые 3, 3' — изменение деформируемости смесей в области температур  $T_1-T_2$ . По кривым 4, 4' и 5, 5' можно проследить за изменением энергии активации вязкого течения и отклонением от ньютонаского течения растворов смесей полимеров. На представленных кривых можно выделить область концентраций, при которых определяемые свойства имеют экстремальные значения. Расчет показал, что эта область соответствует эквивалентному соотношению групп ( $\sim 11,2\%$ ), ответственных за образование водородных связей. Как видно из рис. 4, для смесей, содержащих МЦ-1 и МЦ-2, представленные зависимости имеют диаметрально противоположный характер, что еще раз подтверждает высказанное ранее предположение о влиянии структурной организации в растворах МЦ на свойства бинарных смесей.

Результаты диэлектрических исследований исходных полимеров и их смесей приведены на рис. 5. Структурная организация в растворах МЦ

влияет на релаксационные свойства бинарных смесей полимеров. Для МЦ-1 (рис. 5, кривая 1) наблюдаются два размытых максимума  $\text{tg } \delta$ , переходящих один в другой и соответствующих дипольно-сегментальной и дипольно-групповой релаксации. Это характерно для жесткоцепных полярных полимеров, к которым относится МЦ [12]. Довольно значительная для таких полимеров величина фактора потерь ( $\text{tg } \delta > 0,01$ ) обусловлена скорее всего тем, что МЦ-1 хорошо удерживает растворитель, и поэтому молекулярная подвижность увеличивается.

Для МЦ-2 (рис. 5, кривая 2) оба максимума еще более размыты, наблюдается существенное уменьшение фактора потерь, связанное, по-видимому, с наличием крупных агрегатов МЦ с прослойками ДМФА. Однако при этом повышается  $T_c$ , что свидетельствует об уменьшении молекулярной подвижности, т. е. об образовании более упорядоченных структур. Диэлектрические исследования ПУ (рис. 5, кривые 3, 4), показали также наличие двух максимумов  $\text{tg } \delta$ , температуры которых выше для ПУ, полученного из раствора в ДМФА.

Релаксационное поведение смесей зависит от концентрации МЦ. Так, при концентрации МЦ-1 ~11% (рис. 6, кривая 5), наблюдается заметное повышение  $T_c$ , которое можно объяснить преимущественным взаимодействием МЦ с жесткими блоками ПУ и образованием более упорядоченных структур. Одновременно значение  $\text{tg } \delta$  резко уменьшается, возможно, из-за уменьшения количества релаксаторов. Последнее связано с изменением характера межмолекулярных взаимодействий в области критических концентраций, соответствующих эквивалентному соотношению полярных групп и жесткого блока ПУ. Дальнейшее увеличение количества МЦ в смеси (до 20%) еще несколько снижает молекулярную подвижность (рис. 5, кривая 6) и  $\text{tg } \delta$ . Вероятно, увеличение концентрации МЦ сверх эквивалентного приводит к ее распределению в матрице из гибких блоков. В этом случае МЦ выступает в роли жесткого полимерного наполнителя, что приводит к уменьшению молекулярной подвижности и  $\text{tg } \delta$ .

Для смесей, содержащих МЦ-2 (рис. 5, кривая 7), уменьшение молекулярной подвижности не так значительно, как для смесей с МЦ-1 (в области эквимолекулярных соотношений полярных групп). Однако при дальнейшем увеличении содержания МЦ-2 в смеси (рис. 5, кривая 8) наблюдается резкое снижение  $\text{tg } \delta$  при одновременном понижении  $T_c$ , связанное с ростом самоорганизации структуры МЦ в растворе и увеличением размеров агрегатов молекул МЦ. Это вполне согласуется с результатами термомеханических исследований в пределах сравнимости динамического метода диэлектрической релаксации и статического механического метода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Роговик З. А. Химия целлюлозы. 1-е изд. М., 1972. С. 518.
2. Петропавловский Г. А., Калистов О. В., Васильева Г. Г., Волкова Л. А., Наследов Д. М. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 3. С. 709.
3. Петропавловский Г. А., Васильева Г. Г., Бресткин Ю. В., Троицкая А. В. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 2. С. 366.
4. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. 1-е изд. Киев. 1979. С. 224.
5. Ярошенко В. В., Греков А. П., Хелемская Г. В. // Поверхностные явления в полимерах. Киев, 1976. С. 90.
6. Тейтельбаум В. Я. Термомеханический анализ полимеров. М., 1979. С. 234.
7. Van Oyen X. // Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. Т. 1. М., 1981. С. 359.
8. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Сабсай О. Ю., Николаева Н. Е. // Проблемы тепло- и массопереноса. М., 1970. С. 222.
9. Шумский В. Ф., Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Гетманчук И. П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2248.
10. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур. М., 1966. С. 3.
11. Папков С. И., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. С. 231.
12. Фабуляк Ф. Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. Киев, 1983. С. 144.

**SOLVENT EFFECT ON STRUCTURE FORMATION IN METHYL  
CELLULOSE SOLUTIONS AND VISCOELASTIC BEHAVIOUR  
OF METHYL CELLULOSE--POLYURETHANE MIXTURES**

**Kercha Yu. Yu., Khailenko L. V., Charnetskaya A. G.,  
Shelkovnikova L. A., Lipatov S. Yu.**

**S u m m a r y**

The change of the structure of methyl cellulose (MC) in different solvents (water and DMFA) has been determined by rheological, thermomechanical and dielectrical studies. Introducing of MC into segmented polyurethane results in redistribution of intermolecular interactions in the binary system affecting essentially the viscoelastic behaviour of a system. For MC concentration corresponding to equivalent ratio of polar groups in MC and polyurethane the sharp change of properties on the composition - property dependences is observed. The character of this change depends on structural organization of MC and on the solvent type.