

УДК 541.64:539.2:532.77:547.458.82

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ЗАСТУДНЕВАНИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 1993 г. Л. И. Хомутов, И. И. Рыскина, Н. И. Панина,
Л. Г. Дубина, Г. Н. Тимофеева

Научно-исследовательский институт химии Саратовского государственного университета
410026 Саратов, Астраханская ул., 83

Поступила в редакцию 29.06.92 г.

С помощью рентгенофазового, оптического и реологических методов изучены структурные изменения при застудневании в системе метилцеллюлоза–вода в диапазоне температур 5 - 90°C и концентраций 0.003 - 5.0 масс. % и высказаны предположения о характере застудневания растворов при нагревании с точки зрения неоднородного строения полимерных цепей.

При изучении природы процессов застудневания возникает вопрос о фазовом состоянии студней. Ранее были высказаны представления о влиянии неоднородности полимера по молекулярной массе, химическому строению [1] и стереорегулярности [2] на процессы структурообразования в растворах и застудневание. В макромолекуле звенья различного состава и строения могут распределяться по ее длине, образуя участки разной протяженности, распределение которых носит статистический характер; такая неоднородность выражается в микроблочном строении цепей полимера. При изменении термодинамических условий одинаковой природы микроблоки стремятся выделиться из раствора, приводя к образованию микроструктур, являющихся зародышами узлов студневого каркаса [3, 4].

Таким образом, каждая полимерная молекула, участвующая в построении каркаса, должна представлять собой чередование участков, находящихся в сольватированном состоянии, и участков, образовавших микроструктуру студневой сетки. Именно это придает застудневающей системе своеобразное сочетание свойств жидкого и твердого тела. В случае увеличения размера неоднородностей микроструктура принимает размер фазы, что в крайнем случае приводит к образованию осадка. Экспериментальные данные, подтверждающие высказанную точку зрения, были получены для студнеобразующих систем, в которых растворимость полимера увеличивается при повышении температуры. К таким системам относятся: поливиниловый спирт – вода [2], поливинилхлорид – органический растворитель [3], ацетат целлюлозы – бензиловый спирт [4], альгинат натрия – вода [5].

Вызывает интерес изучение процессов застудневания в системе метилцеллюлоза (МЦ) – вода, в которой растворимость полимера увеличивается при понижении температуры. Такое поведение водных растворов неэлектролитов связы-

вают с гидрофобным взаимодействием [6]. В системах, являющихся гомогенными в широком интервале температур, преобладает гидрофильная гидратация, а в системах, характеризующихся фазовыми диаграммами с нижней критической температурой растворения, гидратация имеет преимущественно гидрофобный характер [7]. Сведения о структуре и свойствах водных растворов МЦ представлены в работах [6, 8, 9].

МЦ в промышленности получают путем реакции целлюлозы с хлористым метилом, водорастворимый полимер содержит 26 - 32% оксиметильных групп. В МЦ атом кислорода простой эфирной связи, которую можно рассматривать как гидрофильную функциональную группу, присоединяет молекулу воды. Триметилцеллюлоза же способна растворяться в неполярных растворителях, а в воде – только при температуре, близкой к нулю, при которой гидраты устойчивы. Предполагается [10], что в системе существуют длинные цепи из молекул воды, связанные водородными связями друг с другом. Кинетическими единицами становятся не отдельные молекулы, а кластеры. Диффузия в раствор такого кластера происходит в тех случаях, когда одни молекулы разрывают свои водородные связи с полимером без разрыва водородных связей между молекулами воды. Такое структурное поведение воды характерно для разных полимерных систем. Из рентгенограмм не удается установить локализацию молекул воды [11]. Вода в МЦ представляет единую анизотропную fazу.

В молекуле целлюлозы имеет место взаимоны-
сущение большинства гидроксильных групп с образованием водородных связей. При введении объемистого оксиметильного радикала, являю-
щегося более гидрофобным, чем гидроксильные группы, расстояние между макромолекулами увеличивается, происходит разрыв водородных связей, увеличивается число гидроксильных групп, способных к гидратации. При нагревании растворов происходит ухудшение растворимости вплоть

до осаждения полимера. В водных растворах МЦ при сравнительно малой концентрации обнаруживаются микроанизотропные области; при увеличении концентрации размер структур уменьшается, но возрастает степень их упорядочения. Предполагаем [12], что образующиеся анизотропные надмолекулярные структуры типа фибрилл-мицелл являются зародышами мезофазы; их число растет с увеличением концентрации и достигает максимального значения при концентрации 20%. Однако устойчивой мезофазы не образуется, поскольку одновременно происходит процесс кристаллизации, который обусловлен, вероятно, блочным строением МЦ.

Как известно, МЦ со средней степенью замещения 1.8 содержит до 15% общего числа замещенных глюкопиранозных единиц ангидро-глюкозидных звеньев со степенью замещения 3, которые могут служить предпосылкой зародышеобразования кристаллической фазы с решеткой триметилцеллюлозы. На рентгенограммах концентрированных растворов и пленок МЦ наблюдаются четкие кольца. Характерные рефлексы отмечаются при $2\theta = 8^\circ - 11^\circ$ и $22^\circ - 27^\circ$. Таким образом, водорастворимая МЦ представляет собой статистический сополимер, состоящий из четырех типов звеньев: моно-, ди-, триметилцеллюлозы и целлюлозы, которая не участвовала в химической реакции гетерогенного метилирования. Преобладающим типом замещенных звеньев, по-видимому, является диметилцеллюлоза вследствие большой реакционной способности ОН-групп у атомов C_2 и C_6 по сравнению с атомом C_3 глюкопиранозного кольца [13]. В сополимерах возникают дополнительные затруднения при кристаллизации из-за наличия в цепях звеньев с различной степенью замещения [14]. Будучи соединенными между собой химическими связями, сополимеры лишены возможности сегрегировать в процессе кристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследовали структурообразование, приводящее к застудневанию растворов МЦ в воде при повышении температуры, с целью экспериментального обоснования высказанного представления о роли микроблочного

строения макромолекул. Объектом исследования служили МЦ, ее растворы в воде, а также пленки. Для исследования использовали промышленную партию марки МЦ-100; содержание метоксильных групп 28%, $[\eta]$ водных растворов при 25°C – 5.5 дL/g.

Растворы МЦ в воде готовили набуханием полимера в горячей воде при 90°C и последующим растворением при 5°C в течение 24 ч. Застудневание проводили в кювете прибора путем термостатирования при 50 и 70°C в течение 4 ч. Пленки отливали из 2%-ных водных растворов МЦ на стеклянной подложке. Рентгеноструктурные исследования МЦ, ее пленок и студней проводили на дифрактометре типа ДРОН-3 с FeK_α -излучением. Термический анализ осуществляли при скорости нагревания 10 град/мин в интервале $20 - 200^\circ\text{C}$ с использованием дериватографа фирмы МОМ.

Изучены реологические и оптические свойства водных растворов концентрации 0.003 - 0.5 г/дL в интервале $5 - 90^\circ\text{C}$. Определение оптической плотности проводили на однолучевом фотоэлектрическом колориметре при длине волны 500 нм. Реологические исследования выполняли на ротационном вискозиметре "Реотест-2" в диапазоне напряжений сдвига $1\text{g}\tau = 0.2 - 0.3 \text{ Pa}$, а также на вискозиметре Хеппера. Модуль упругости определяли с помощью прибора Вейлера-Ребиндера при 70°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа порошка и пленки МЦ, полученной из водного раствора. На рис. 1 представлены дифрактограммы порошка, для которых характерны две области рефлексов при $2\theta = 10^\circ - 11^\circ$ и $25^\circ - 26^\circ$, которые соответствуют упорядочению в структурах, включающих оксиметильные (первая область) и гидроксильные (вторая область) группы. Отжиг порошка при 200°C в течение 2 ч, способствующий кристаллизации, повышает упорядоченность во второй области, что обнаруживается на дифрактограммах повышением интенсивности рефлексов. В пленке наблюдается аморфная структура (рис. 1, кривая 3), так как вода не способствует повышению подвижности цепей, действуя на МЦ как собственные ОН-группы. При

Таблица 1. Данные рентгенофазового анализа метилцеллюлозы

Образец МЦ	Интенсивность рефлекса, мм	Полуширина рефлекса, мм	2θ , град	d , Å	Z , Å
Исходный порошок	164	8	11.30	9.839	62.6
	110	14	25.70	4.355	36.3
Порошок отожженный	158	9	11.30	9.839	55.7
	134	11.5	25.70	4.355	44.3
Пленка исходная	28	6	10.60	10.486	83.5
	66	36	26.20	4.274	14.6
Пленка отожженная	70	8	11.50	10.083	62.6
	112	18	26.30	4.125	28.3

отжиге пленки при 200°C в течение 2 ч происходит удаление воды и значительное увеличение кристалличности (кривая 4); на дифрактограмме появляются две характерные области рефлексов, однако их интенсивность меньше, чем для порошка (кривая 2). Межплоскостные расстояния d не изменяются при отжиге порошка, а для пленки они уменьшаются при термообработке, что связано со значительным увеличением кристалличности. Влияние отжига сказывается и на поперечных размерах кристаллических образований Z.

Размеры элементов кристаллической структуры, образованной за счет оксиметильных групп, при отжиге уменьшаются на ~10% для порошка и на ~25% для пленки. Поперечные размеры кристаллических образований, в которых участвуют гидроксильные группы, возрастают на 20% при термообработке порошкообразной МЦ и на 50% в результате отжига пленки, сформированной из водного раствора.

По результатам термического анализа (рис. 2) процесс дегидратации в пленках происходит в области 60 - 140°C. Рассчитанная по методу Кэрролла-Фримана [15] энергия активации процесса дегидратации составила 55 кДж/моль.

На рис. 1 (кривые 5 и 6) представлены дифрактограммы 2%-ных студней МЦ в воде, полученных при 60 и 90°C, из которых видно, что в водном студне присутствуют упорядоченные кристаллические образования, обвязанные взаимодействию по оксиметильным группам. По-видимому, взаимодействие по гидроксильным группам предотвращается их гидратацией. Природа поперечных связей в студне была установлена в работе [8] и рассматривалась как сшивки по тризамещенным звеням МЦ.

Подтверждения наличия кристаллических образований в студне были получены в результате исследования зависимости свойств системы от температуры и времени. На рис. 3 представлена зависимость вязкости и мутности растворов МЦ в воде от температуры. Помутнение системы, связанное с возникновением новой фазы при повышении температуры, наблюдается в диапазоне 40 - 80°C, в котором мутность резко возрастает до постоянных значений. Естественный ход понижения вязкости при повышении температуры претерпевает изменения в обратном направлении в той же области температур, в которой наблюдается возникновение новой фазы по появлению мутности. Повышение вязкости приводит к потере текучести системы, и образуется студень с модулем упругости 19×10^2 Па при 70°C. За студневание системы, связанное с возникновением новой фазы, отражается на кривых зависимости мутности, полученных при повышении и при понижении температуры. Система обнаруживает гистерезис свойств, характерный для формирования и разрушения кристаллических структур. На рис. 4 представлены кинетические кривые мутности, которые демонстрируют типичные кинетические

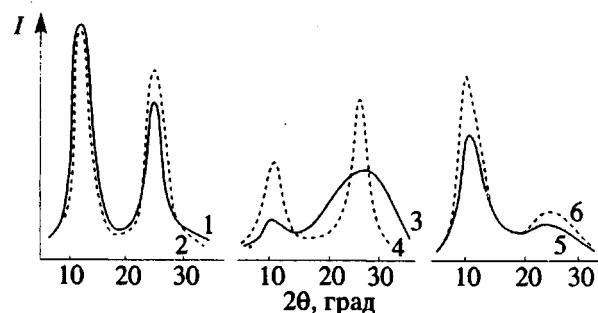


Рис. 1. Дифрактограммы порошка (1, 2), пленок (3, 4) и студней МЦ в воде (5, 6). 2, 4 – образцы, отожженные при 200°C; 5, 6 – образцы, сформированные при 50 (5) и 90°C (6).

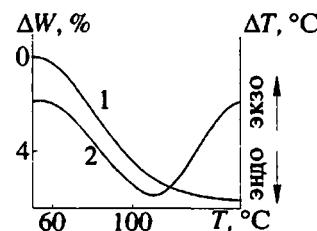


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа (1) и ДТА (2) пленки МЦ.

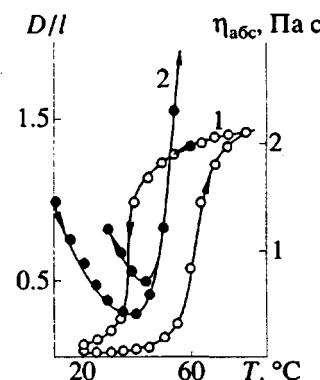


Рис. 3. Изменение мутности (1) и абсолютной вязкости (2) водного раствора МЦ от температуры. $c_{\text{МЦ}} = 2.12 \text{ г/дл}$.

закономерности для кристаллизующихся систем: наличие индукционного периода и сигмоидальную форму кривой.

Таким образом, кооперативные процессы, происходящие при повышении температуры и завершающиеся образованием студня, носят характер процесса кристаллизации; формируется кристаллическая фаза, организованная структурами триметилцеллюлозы.

На рис. 5, где показана зависимость вязкости от напряжения сдвига (участок кривой в области напряжения сдвига $\lg \tau = 1.9 - 3.4$), обнаруживаются различия в характере течения для системы МЦ-вода при разных температурах. В области низких температур (6 и 25°C) практически не наблюдается изменения вязкости от напряжения сдвига. Вероятно, структура представлена ассо-

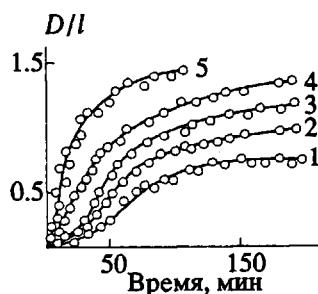


Рис. 4. Кинетические кривые формирования новой фазы в водном растворе МЦ по величине оптической плотности при 52 (1), 54 (2), 56 (3), 58 (4) и 62°C (5); $c_{\text{МЦ}} = 2 \text{ г/дл}$.

циатами макромолекул с малым временем жизни, за которое разрушенная при течении система успевает восстановиться [1].

В области высоких температур (50 и 70°C) существенно повышается вязкость при малых напряжениях сдвига в процессе возрастания деформации, а также появляются тиксотропные гистерезисные явления. Структура представлена агрегатами макромолекул с большим временем жизни, которые не восстанавливаются в процессе течения; подобные структурные образования со временем образуют студневый каркас с экспериментально определяемой величиной предела прочности. Именно переход структуры от ассоциатов к агрегатам и приводит к застудневанию системы при повышении температуры. Такое релогическое поведение характерно для всех изученных концентраций. Исследованные закономерности застудневания при повышении температуры не противоречат высказанным ранее представлениям о застудневании при понижении температуры. Особенность процесса застудневания, как для тех, так и для других систем, связана со структурой макромолекул, точнее, с микроблочным ее строением. Образование студня обусловлено кристаллизацией. Новая кристаллическая фаза существует с жидкостью, что придает студням присущее им своеобразное сочетание свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glikman S.A., Roth L.A., Khomutov L. I., Gubenko E.N., Feigelson I.I. // J. Polym. Sci. C. 1967. V. 16. P. 2001.
2. Лашек Н.А., Микульский Г.Ф., Корчагина Е.П., Хомутов Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 12. С. 397.
3. Рыскина И.И., Аверьянова В.М., Хомутов Л.И., Кириленко Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 3. С. 233.
4. Дубина Л.Г., Микульский Г.Ф., Хомутов Л.И., Корчагина Е.П. // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. С. 1906.
5. Stokko Bj rn T., Smider d Olav, Bruheim Per, Skjak-Br in Gumund // Macromolecules. 1991. V. 24. № 16. P. 4637.
6. Петровавловский Г.А. Гидрофобные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988.
7. Тагер А.А., Сафонов А.П., Бергзюк Е.А., Талаев И.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 572.
8. Kato T., Yokoyama M., Takabashi A. // Colloid and Polym. Sci. 1978. V. 256. N. 1. P. 15.
9. Махотина Л.Г., Романова Т.Н., Роговина Л.З., Аким Э.Л. // Химия древесины. 1989. № 5. С. 25.
10. Хеэе Ч. Структура воды в полимерах: Вода в полимерах / Под ред. Роуленда С. М.: Мир, 1984. С. 147.
11. Rich A., Crick F.H.C. // J. Molec. Biol. 1961. V. 3. P. 483.
12. Vasil'eva G.G., Volkova L.A., Petropavlovsky G.A., Simanovich I.E. // Cell. Chem. Technol. 1977. V. 11. N. 6. P. 639.
13. Timmel T. // Svensk Pappers Tidn. 1950. V. 62. P. 129.
14. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984.
15. Freeman E., Carrole B. // J. Phys. Chem. 1958. V. 20. P. 394.

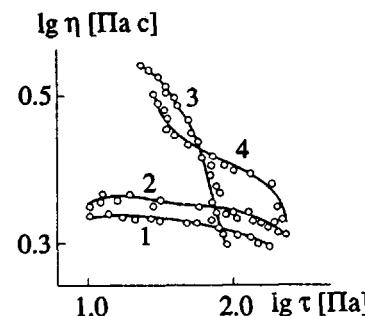


Рис. 5. Зависимость вязкости от напряжения сдвига водного раствора МЦ при 6 (1), 25 (2), 50 (3) и 70°C (4). $c_{\text{МЦ}} = 2.26 \text{ г/дл}$.

Structural Changes during Gelation of Aqueous Solutions of Methylcellulose

L. I. Khomutov, I. I. Ryskina, N. I. Panina, L. G. Dubina, and G. N. Timofeeva

Research Institute of Chemistry, Saratov State University, Ul. Astrakhanskaya 83, Saratov, 410026 Russia

Abstract – Structural changes during gelation of aqueous methylcellulose solutions were examined at 5 - 90°C and solution concentrations ranging from 0.003 to 0.5 wt % using X-ray diffraction analysis, optical density measurements, and rheological studies. The observed pattern of heat-induced gelation of the solutions was related to the nonuniform structure of polymer chains.