

УДК 541.64:536.7:547.458.82

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА МИКРОФАЗНОГО РАССЛОЕНИЯ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ

© 1996 г. Н. И. Панина, Л. Г. Дубина, Л. И. Хомутов

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

Поступила в редакцию 09.11.95 г.

Методами спектра мутности, рентгенофазового анализа, ДТА, реологическим и термомеханическим изучены процессы микрофазного расслоения при гелеобразовании метилцеллюзы и влияние этого процесса на структуру и свойства получаемых пленок. При гелеобразовании возможно существование упорядоченных структур двух типов. Структуры первого типа возникают в начальный период микрофазного расслоения вследствие взаимодействия по гидрофобным фрагментам с участием звеньев, содержащих в основном метоксильные группы, второго – при длительном воздействии температуры, близкой к температуре гелеобразования. На основе анализа изотерм образования микрофаз в системе метилцеллюзова–вода определены значения константы скорости и параметров, характеризующих геометрию роста образующихся микрофаз различной структуры. Замена растворителя, сольватирующего гидрофильные участки метилцеллюзы, на растворитель, взаимодействующий с гидрофобными фрагментами, приводит к микрофазному расслоению с превалирующим образованием структуры с участием гидрофильных фрагментов метилцеллюзы и существенным изменением свойств, что обнаруживается рентгенофазовым анализом, термомеханическим методом и ДТА.

Метилцеллюзоза (МЦ) является гетерополимером со статистическим распределением гидрофильных и гидрофобных фрагментов. Это существенным образом оказывается на фазовом расслоении при изменении термокинетических условий в системах МЦ–растворитель. Возможность образования упорядоченных структур звеньями, содержащими в основном метоксильные группы, при повышении температуры в системе МЦ–вода была показана в работе [1]. Микрофазное расслоение в полимерных системах, содержащих термодинамически несовместимые звенья, обычно не приводит к образованию макроскопических фаз, останавливаясь на стадии формирования более или менее четко разграниченных доменов различного состава [2, 3]. Их выделение для систем на основе МЦ возможно как путем применения растворителей, селективно взаимодействующих с различными функциональными группами полимера, так и при изменении других термодинамических условий.

В настоящей работе рассмотрены некоторые особенности формирования структуры при микрофазном расслоении в процессе гелеобразования в системах МЦ–растворитель и их влияние на структуру получаемых пленок.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали промышленный образец МЦ гетерогенного способа получения со средней сте-

пенью замещения 1.83 и  $[\eta]_{25^\circ\text{C}}$  в воде 5.5 дЛ/г. Растворы в воде с концентрацией МЦ 0.5–5.0 мас. % готовили набуханием полимера в растворителе при  $90^\circ\text{C}$  с последующим растворением при  $0$ – $5^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Гели получали при  $60^\circ\text{C}$ . Растворы МЦ в бензиловом спирте (БС) с концентрацией полимера 5–9 мас. % готовили набуханием образцов при  $20^\circ\text{C}$  и последующим растворением при  $110^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Пленки отливали из 2%-ных водных растворов МЦ на стеклянной подложке при  $20^\circ\text{C}$ , из геля – при  $60^\circ\text{C}$  в парах растворителя.

Рентгенофазовый анализ МЦ и ее гелей проводили на дифрактометре типа ДРОН-3 с  $\text{FeK}_\alpha$ -излучением. Кинетику процесса микрофазного расслоения при гелеобразовании изучали по изменению приведенной оптической плотности на спектрофотометре СФ-26 с использованием терmostатируемой кюветы в температурном интервале  $20$ – $65^\circ\text{C}$ . Средний размер и численную концентрацию структурных неоднородностей определяли методом спектра мутности [4] в условиях достижения максимального значения оптической плотности при данной температуре. Термодеформационные свойства пленок исследовали методом изометрического нагрева при скорости нагревания 2.5 град/мин на приборе, описанном в работе [5]. Изменения линейных размеров пленок определяли в интервале  $20$ – $260^\circ\text{C}$ . Ошибка измерения деформации составляла 0.1%.

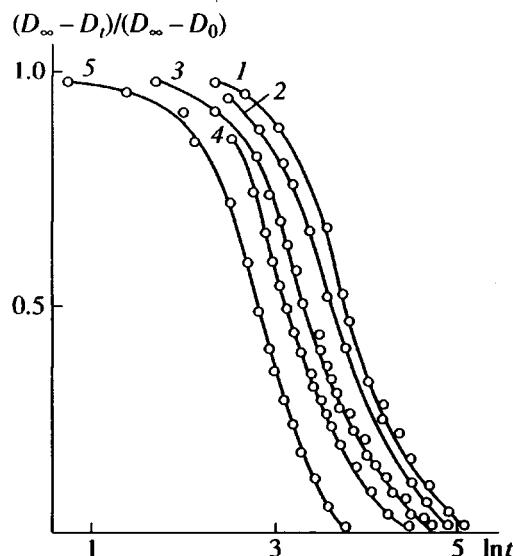


Рис. 1. Зависимость  $(D_{\infty} - D_t)/(D_{\infty} - D_0)$  от времени для системы МЦ–вода ( $c_{\text{МЦ}} = 2$  мас. %) при 47 (1), 50 (2), 58 (3), 61 (4) и 65°C (5).

Реологические исследования выполняли на вискозиметре Хеппнера при напряжениях сдвига  $(3-10) \times 10^{-2}$  Па.

Приведенная оптическая плотность взята в качестве параметра, характеризующего процесс фазового превращения в изотермических условиях и использована при построении обобщенных изотерм, описывающих температурно-временную кинетику образования новой фазы, согласно уравнению Аврами [6]

$$\ln[D_{\infty} - D_t]/[D_{\infty} - D_0] = -kt^n,$$

где  $D_{\infty}$  – значение приведенной оптической плотности при завершении процесса образования микрофазы;  $D_0$  – изначальная оптическая плотность при  $t = 0$ ;  $D_t$  – значение приведенной оптической плотности в момент времени  $t$ ;  $k$  – константа скорости;  $n$  – параметр, характеризующий геометрию роста фазы. Ошибка при определении параметров  $k$  и  $n$  не превышала 15%.

Кривые ДТА определяли при скорости нагревания 1.5 град./мин для систем МЦ–вода в интервале 10–80°C и при скорости нагревания 4 град./мин для систем МЦ–БС в области 20–150°C при использовании в качестве эталона силиконового масла на приборе с низкочастотным терморегистратором, калиброванным по температуре плавления индия, с точностью определения температуры  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые зависимости степени завершенности образования микрофаз от

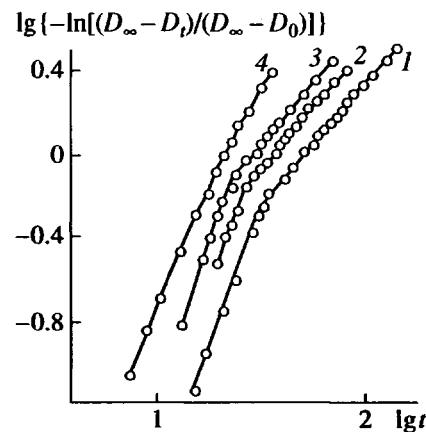


Рис. 2. Изотермы кинетики микрофазного расслоения для 2%-ной водной системы МЦ при 50 (1), 58 (2), 61 (3) и 65°C (4).

времени при различных температурах для 2%-ного раствора МЦ в воде. Подобного вида S-образные кривые, типичные для кристаллизующихся полимеров, получены для систем с разной концентрацией МЦ в воде. Анализ зависимости  $\ln[D_{\infty} - D_t]/[D_{\infty} - D_0] = f(t)$  в изотермических условиях позволяет определить значения  $k$  и  $n$  в уравнении Аврами.

На рис. 2 приведены изотермы образования микрофаз для систем МЦ–вода. Для концентраций 0.5–1.5 мас. % зависимости выражаются прямыми, что свидетельствует о едином механизме процесса, который характеризуется значениями  $n$  в интервале от  $5 \times 10^{-3}$  до  $1 \times 10^{-2}$  и  $k = 1.0-1.5$ . Для систем, содержащих 2–4 мас. % полимера на линейной зависимости имеется точка излома; в этом случае процесс образования микрофаз происходит в две стадии и характеризуется двумя различными значениями константы скорости и параметра роста микрофазы. При концентрациях МЦ < 1.5 мас. % из-за небольшой вязкости системы и высокой скорости диффузии образование микрофазы происходит быстро с выделением, по-видимому, фрагментов, обогащенных гидрофобными группами. В этом случае на дифрактограммах гелей МЦ–вода четко регистрируется рефлекс при углах  $2\theta = 11.7^\circ$ , обязанный упорядоченной структуре с межплоскостными расстояниями  $10.39 \text{ \AA}$  и поперечными размерами  $60-65 \text{ \AA}$ . Рефлекс в области  $2\theta = 24^\circ-27^\circ$  имеет диффузный характер. Процесс микрофазного расслоения осуществляется, очевидно, в основном при участии метоксилированных фрагментов гетерополимера. Для этих систем наблюдается резкое изменение средних размеров и численной концен-

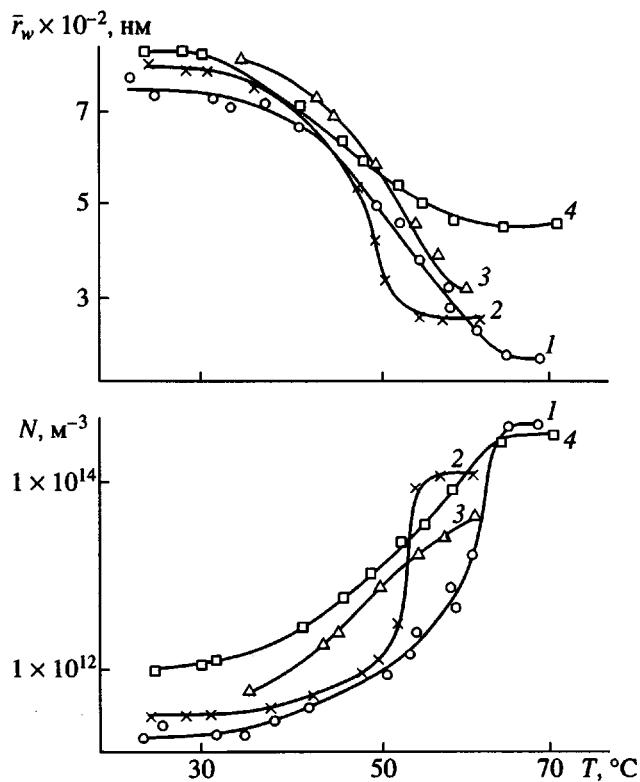


Рис. 3. Зависимость среднего радиуса  $r_w$  и среднечисленной концентрации  $N$  структурных неоднородностей от температуры для систем МЦ–вода при концентрации полимера 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 5 мас. % (4).

трации неоднородностей (рис. 3), происходит компактизация и сворачивание цепей с явным выделением микрофазы, содержащей метоксильные группы [7]. Низкая концентрация полимера в системе способствует четкому проявлению микрофазного разделения.

Различные значения  $k$  и  $n$  для систем, содержащих более 1.5% МЦ, могут указывать на участие в процессе микрофазного разделения при длительном воздействии температуры вблизи температуры гелеобразования также фрагментов, содержащих гидроксильные группы. Этот процесс происходит с заметной скоростью при увеличении количества выделившейся микрофазы до 60%, когда в основном выделилась микрофаза, обогащенная гидрофобными фрагментами. Она характеризуется значением  $k$ , равным  $5 \times 10^{-5}$  и параметром роста  $3.0 \pm 0.5$ .

При достижении температуры гелеобразования в начальный период микрофазного расслоения в структурообразовании, вероятно, участвуют фрагменты с высокой степенью метоксилирования, а участки, содержащие группы ОН, не участвуют в процессе из-за высокой концентрации растворителя, сольватирующего их. В дан-

ном случае скорость роста доменов определяется скоростью диффузии гидрофобных участков, которая снижается по мере выделения обогащенной метоксильными группами микрофазы.

Близкие значения  $n$  и  $k$  для высоких ( $>4$  мас. %) и низких ( $<1$  мас. %) концентраций полимера обусловлены либо реализацией описанного выше механизма процесса микрофазного расслоения, либо пространственными затруднениями подбора участков, содержащих гидрофильные фрагменты при высокой вязкости системы, либо низкой концентрацией таких участков.

В водных растворах МЦ при концентрации полимера 2% в начальный период фазового разделения при повышении температуры происходит скорее всего выделение фрагментов и образование микрофазы по гидрофобным участкам; при увеличении времени воздействия температуры, когда эти структурные элементы в основном израсходованы, очевидно, в процесс микрофазного разделения вовлекаются фрагменты, содержащие группы ОН, которые в условиях пространственного сближения и подбора образуют другую микрофазу, содержащую упорядоченные элементы, построенные с участием групп ОН. Из изученных систем МЦ–вода оба механизма разделения наиболее явно наблюдаются при концентрации полимера 2 мас. %. Действительно, на дифрактограмме геля, прогретого при температуре выше температуры гелеобразования в течение 30 мин, наряду с рефлексом при  $2\theta = 11.7^\circ$ , характерным для упорядоченных структур, образованных по гидрофобным участкам, наблюдается рефлекс при  $2\theta = 25^\circ - 25.6^\circ$ . Выделившаяся микрофаза отличается от первоначально образованной, что можно объяснить взаимодействием по гидрофильным участкам; для нее характерны поперечные размеры упорядоченных структур  $18 \pm 1 \text{ \AA}$  на межплоскостном расстоянии  $4.37 \text{ \AA}$ .

Возможность формирования микрофазы с участием фрагментов, обогащенных гидроксильными группами, как вторичного процесса, может быть подтверждено изменением вязкости 2%-ного водного раствора МЦ в зависимости от температуры. При температуре выше  $45^\circ\text{C}$  наблюдается резкое увеличение вязкости  $\eta$ , приводящее к образованию геля (рис. 4). При температуре ниже температуры гелеобразования вязкость сначала снижается, а при дальнейшем понижении температуры значительно повышается, проходя через экстремум при  $30^\circ\text{C}$ . Ниже  $20^\circ\text{C}$  ход температурной зависимости вязкости абсолютно совпадает с ходом зависимости  $\eta$  при росте температуры. Введение в водные растворы МЦ 5–8 моль/л мочевины приводит к резкому снижению интенсивности экстремума зависимости  $\eta = f(T)$ , что подтверждает предположение об образовании

Н-связей в системе при длительном воздействии температуры.

При образовании гелей МЦ в воде происходит изменение теплоемкости, что обнаруживается методом ДТА. По зависимости температуры начала перехода раствор—гель от концентрации полимера, согласно уравнению Элдриджа—Ферри [8], определено изменение энталпии в начальный момент образования геля, которое составляет  $90 \pm 5$  кДж/моль поперечных связей. Пленки, полученные из геля МЦ при  $60^\circ\text{C}$ , характеризуются наличием упорядоченных структур с участием в основном гидрофобных фрагментов, при этом интенсивность рефлекса при  $2\theta = 10.3^\circ$  возрастает в 10 раз по сравнению с образцами, полученными из растворов.

При введении в МЦ растворителя, участвующего в процессах сольватации гидрофобных участков полимера, характер процессов микрофазного расслоения изменяется: гелеобразование в системе МЦ—БС происходит при понижении температуры, при наличии в ней не менее 5 мас. % полимера и в широкой температурной области, поскольку образование Н-связей требует определенного пространственного подбора фрагментов в отличие от образования гидрофобных связей [9]. На дифрактограмме геля МЦ—БС при  $20^\circ\text{C}$  обнаруживается рефлекс значительной интенсивности при  $2\theta = 24.5^\circ$ , обусловленный наличием упорядоченной структуры с участием фрагментов, обогащенных группами ОН. При повышении температуры до  $40^\circ\text{C}$  на дифрактограмме геля МЦ—БС появляется рефлекс, характерный для упорядоченных образований с участием гидрофобных участков, указывая на протекание процесса микрофазного расслоения по фрагментам, обогащенным метоксильными группами.

Таким образом, в этой системе также проявляется эффект поэтапного выделения микрофаз, различающихся между собой структурой, подобно тому, что наблюдался в системе МЦ—вода, но условия и последовательность их выделения зависят от характера взаимодействия полимерных фрагментов различной структуры с растворителем. Плавление гелей МЦ—БС происходит в интервале  $60\text{--}110^\circ\text{C}$  и обнаруживается в виде эндотермического эффекта на кривых ДТА. Изменение энталпии при плавлении микрофазы, образованной при участии гидрофильных фрагментов, составляет  $20 \pm 1$  кДж/моль, что значительно ниже, чем в системе МЦ—вода.

Структура и свойства пленок МЦ зависят от условий формирования микрофаз. В пленке, полученной из водного раствора при  $20^\circ\text{C}$ , наблюдается слабоупорядоченная структура, отражаемая двумя диффузными рефлексами, интенсивность которых значительно возрастает при отжиге образцов при  $200^\circ\text{C}$ . При этом количество фазы, об-

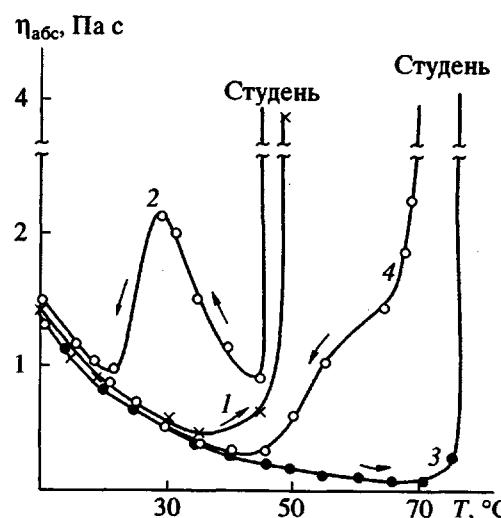


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости от температуры для систем МЦ–вода (1, 2) и МЦ–вода–мочевина (3, 4) при нагревании (1, 3) и охлаждении (2, 4) при концентрациях полимера 2 мас. %, мочевины 8 М.

разованной с участием групп ОН, характеризуемое по интенсивности рефлекса, значительно выше, чем с участием метоксильных групп.

При осаждении МЦ из водных растворов ацетоном образуется микроструктура как по гидрофильным, так и по гидрофобным фрагментам, но структуры, формируемой по гидрофобным фрагментам, на 50% больше, чем по гидрофильным. Отжиг этих образцов вызывает закономерное увеличение числа упорядоченных элементов с участием групп ОН.

При формировании структуры пленки МЦ из водного геля при  $60^\circ\text{C}$  процесс образования упорядоченной структуры значительно интенсифицируется и проходит в основном при участии гидрофобных фрагментов (рефлекс при  $2\theta = 10.6^\circ$  возрастает в 10 раз по сравнению с пленками, полученными из водного раствора). Пленки МЦ, сформованные при превалирующем образовании микрофазы по гидрофобным участкам, имеют четко определяемую методом ДТА температуру плавления при  $215 \pm 1^\circ\text{C}$ , а пленки, полученные при образовании микрофазы по участкам, содержащим группы ОН, не плавятся, их температура плавления лежит выше температуры деструкции, что характерно для целлюлозных полимеров [10]. Дифрактограммы таких образцов имеют дуплетный рефлекс при углах  $2\theta = 26.6^\circ$  и  $24.7^\circ$ , характерных для кристаллической целлюлозы [11].

При нагревании пленок МЦ изменяются их линейные размеры (рис. 5). Незначительное увеличение длины образца в начальной стадии нагревания связано с тепловым расширением. Возникающая при  $40^\circ\text{C}$  и выше усадка пленки, отлитой при

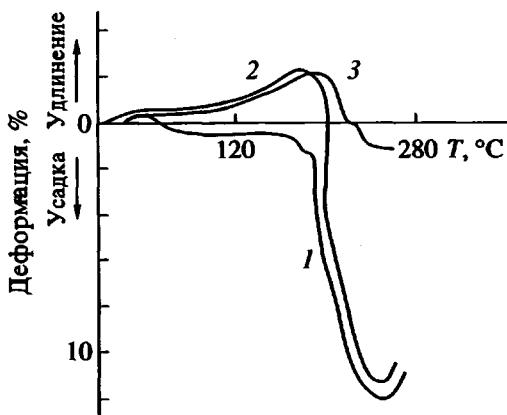


Рис. 5. Термодеформационные кривые пленок МЦ, полученных из водного раствора при 20°C (1), из геля при 60°C (2) и пленки, термообработанной 2 ч при 200°C (3).

20°C из раствора, обусловлена релаксацией внутренних напряжений, возникающих при формировании пленки, десорбцией воды и расстекловыванием полимера. При 200°C наступает резкая усадка, что объясняется разрушением межмолекулярных связей в аморфной части МЦ и образованием более энергетически выгодной упаковки. Дальнейшее повышение температуры приводит к интенсивному разложению, приводящему к увеличению плотности структурной упаковки.

В процессе формирования пленки в ней фиксируются внутренние напряжения, которые релаксируют в начальной стадии прогревания. Предварительный отжиг благоприятствует релаксации внутренних напряжений пленок. В результате на термодеформационных кривых термообработанных пленок (рис. 5) наблюдается удлинение с последующей усадкой при 215°C. Такое поведение свидетельствует о том, что термообработка не только снимает напряжения в пленках, но и способствует ориентации макромолекул и кристаллизации полимера [12]. Пленки, полученные из гелей МЦ, ведут себя аналогично термообработанным, что можно объяснить кристаллизацией МЦ, протекающей при гелеобразовании.

Микрофазное расслоение МЦ с образованием структур при участии гидрофильных фрагментов требует обязательного пространственного сближения участков и их десольватации. По-видимому, это может происходить лишь после протекания

микрофазного расслоения с участием гидрофобных фрагментов. Последнее создает необходимые условия для последующего участия блоков с группами ОН при длительном температурном воздействии выше температуры гелеобразования. Реализация процесса возможна и при температуре ниже температуры гелеобразования, сразу после распада гидрофобных связей, когда еще не прошла пространственная декомпактизация в условиях действия напряжения сдвига при реологических испытаниях, и появляется возможность фрагментарной ориентационной упорядоченности содержащей гидрофильные участки микрофаз [11].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хомутов Л.И., Рыскина И.И., Панина Н.И., Дубина Л.Г., Тимофеева Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 276.
- Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика полимеров. М.: Наука, 1989.
- Ерухимович И.Я., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1808.
- Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1977.
- Верхотина Л.Н., Гембицкий Л.С. // Процессы структурообразования в полимерных системах. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1986. С. 3.
- Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л.: Химия, 1966.
- Ryskina I.I., Prosorova M.Yu., Panina N.I., Khotitov L.I. // The First International Conference on Polysaccharide Engineering. Genetics, Biosynthesis and Structure-function Characterization of Microbial Exopolysaccharides. Trondheim, Norway, 1994. P. 58.
- Eldridge I.E., Ferry J.D. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 5. P. 992.
- Чанг Р. Физическая химия с приложением к биологическим системам. М.: Мир, 1980.
- Петровавловский Г.А. Гидрофобные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сплавления. Л.: Наука, 1988.
- Ельяшевич Г.К., Куличихин В.Г., Куличихин С.Г., Малкин А.Я., Фихман В.Д., Френкель С.Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М.: Химия, 1980.
- Калашник А.Г., Волохина А.В., Семенова А.С., Кузнецова Л.К., Папков С.П. // Хим. волокна. 1977. № 4. С. 51.

## Specific Features of Microphase Separation in the Systems Based on Methyl Cellulose

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

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

**Abstract**—Microphase separation during gelation of methyl cellulose and the effect of this process on the structure and properties of the as-formed films were characterized by the turbidity spectra, X-ray diffraction, differential thermal analysis, as well as by rheological and thermomechanical measurements. During gelation, the existence of two types of ordered structures was possible. The structures of the first type were observed at early stages of microphase separation as a result of interaction of hydrophobic fragments composed primarily of methoxyl groups, whereas the structures of second type were produced after a prolonged exposure to temperatures close to the gelation temperature. From isotherms describing the development of microphases in the methyl cellulose–water system, the rate constants and parameters characterizing the geometry of their growth were estimated for microphases with different structures. Replacement of the medium solvating hydrophilic fragments of methyl cellulose by a solvent interacting only with hydrophobic fragments leads to microphase separation characterized by preferential development of the structures composed of hydrophilic methyl cellulose fragments and accompanied by dramatic changes in the properties, as evidenced by X-ray, thermomechanical, and DTA data.