

УДК 541.64:539.2:547.458.2

## СТРУКТУРА И СПОНТАННЫЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПЛЕНОК ИЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ МЕТИЛ- И ГИДРОКСИПРОПИЛМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ<sup>1</sup>

© 2008 г. А. Е. Грищенко, Г. М. Павлов, Л. П. Бушнева

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока  
Санкт-Петербургского государственного университета  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 26.06.2007 г.

Принята в печать 31.08.2007 г.

Методами наклонного поляризованного луча и молекулярной гидродинамики исследована структура поверхностных слоев тонких пленок водорастворимых производных целлюлозы – метилцеллюлозы и гидроксипропилметилцеллюлозы. Показано, что молекулярные цепи исследованных полимеров характеризуются высокой степенью упорядоченности в поверхностных слоях пленок. Обнаружена сильная зависимость ориентационного порядка молекулярных цепей от ММ. Обнаруженный эффект связан с концентрацией концевых сегментов, параметр ориентационного порядка которых относительно поверхности пленок отличается от аналогичной величины “внутренних” сегментов, составляющих молекулярную цепь. Установлены количественные оценки параметра ориентационного порядка концевых и “внутренних” сегментов.

Одно из направлений модификации свойств классических материалов – использование тонкопленочных технологий, включающих в себя управляемое формирование, прогнозирование структуры и свойств пленочных материалов [1–3].

Особый интерес вызывают полимерные материалы, в частности пленко- и мембранообразующие водорастворимые производные целлюлозы [4–7].

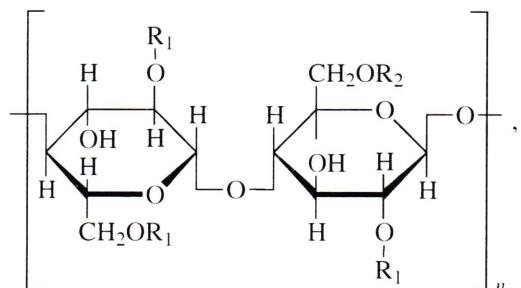
Эффективным методом изучения структуры и молекулярной организации в поверхностных слоях полимерных пленок является метод наклонного поляризованного луча, позволяющий оценить толщину оптически анизотропных поверхностных слоев и ориентационную упорядоченность молекулярных фрагментов относительно поверхности пленок [8–11].

В настоящей работе представлены результаты исследований методом наклонного поляризованного луча структуры поверхностных слоев тон-

ких пленок двух водорастворимых производных целлюлозы – метилцеллюлозы (**МЦ**) и гидроксипропилметилцеллюлозы (**ГПМЦ**).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структурные формулы повторяющихся звеньев МЦ и ГПМЦ могут быть представлены в следующем виде:



где R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub> или H, а R<sub>2</sub> = R<sub>1</sub> для МЦ и R<sub>2</sub> = R<sub>1</sub> или CH<sub>2</sub>C(OH)HCH<sub>3</sub> для ГПМЦ.

Водорастворимую МЦ (производства “Полимерсинтез”, Владимир, Россия) получали алкилированием щелочной целлюлозы хлористым метилом в автоклаве в течение 6 ч при 60°C и давлении 11–13 атм. Для количественного определения содержания метоксильных групп в МЦ применя-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Министерства образования и науки “Развитие научного потенциала Высшей школы 2000–2008 гг.” (код 2.1.1.4139).

E-mail: a.grishchenko@mail.ru (Грищенко Алексей Елисеевич).

## Гидродинамические и молекулярные характеристики гидроксипропилметилцеллюлозы в воде

Образец	$[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г	$S_0 \times 10^{13}$ , с	$D_0 \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$N = L : A$	$B/H$ , см <sup>-1</sup>	$F_0(\theta)$
1	657	2.67	0.95	269	40	43	-0.38
2	197	1.58	2.53	60	9	30	-0.26
3	134	1.32	3.12	40	6	30	-0.26
4	82	1.27	4.32	28.4	4	21	-0.18

ли модифицированный метод Цейзеля [12]. Анализ показал, что содержание групп  $\text{OCH}_3$  равно 28.4 мас. %, чему соответствует степень замещения 1.68. Для приготовления пленок использовали образцы с  $M = 1.02 \times 10^5$  и  $1.63 \times 10^5$  [13].

Образцы ГПМЦ производства "The Dow Chemical Company" имели следующий состав:  $29 \pm 1$  мас. % по метоксильным группам,  $10 \pm 2$  мас. % по гидроксипропильным группам, что соответствует степеням замещения по этим группам 1.9 и 0.26. В работе исследовали четыре образца, отличающиеся ММ. Молекулярные характеристики образцов ГПМЦ определяли с помощью методов молекулярной гидродинамики [14, 15]. Характеристическая вязкость  $[\eta]$ , коэффициенты седиментации  $S_0$ , диффузии  $D_0$ ,  $M_{SD}$  и отношение длины молекул ГПМЦ к длине сегмента Куна  $L : A$  представлены в таблице.

Пленки получали испарением при комнатной температуре растворителя из водных растворов, помещенных на горизонтальные подложки из стекла. Толщину пленок задавали соответствующим выбором концентраций раствора и контролировали измерением с помощью микрометра, при необходимости используя стопы идентичных пленок. Толщину  $H$  варьировали в пределах 0.005–0.400 мм.

Пленки из МЦ толщиной более 0.08 мм характеризуются неоднородной структурой, приводящей к сильному рассеянию света и невозможности измерения двойного лучепреломления.

ДЛП в пленках измеряли на установке с визуальной системой регистрации [8, 9]. Оптическую разность фаз  $\delta$ , создаваемую полимерной пленкой, определяли при помощи полутеневого компенсатора Брейса и вычисляли по формуле

$$\delta = \delta_0 \sin 2\Delta\phi$$

Здесь  $\Delta\phi = \phi - \phi_0$  – разность отсчетов компенсатора при расположении исследуемой пленки под углом к оптической оси и при нормальном падении поляризованного луча на пленку,  $\delta_0$  – разность фаз, создаваемая слюдяной пластинкой компенсатора ( $\delta_0 = 0.076$  рад).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод наклонного поляризованного луча основан на измерении ДЛП, возникающего при прохождении поляризованного луча через пленку под углом  $i \neq 0$  между лучом и нормалью к поверхности пленки [8–10, 16]. Наблюдаемое ДЛП является следствием того, что фрагменты молекулярных цепей в поверхностных слоях образуют спонтанный ориентационный порядок относительно поверхности пленки [8–10, 16]. Количественно молекулярное упорядочение характеризуется параметром ориентационного порядка

$$F(\theta) = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (1)$$

( $\theta$  – угол между направлением главной оси мономерного звена и нормалью к поверхности пленки).

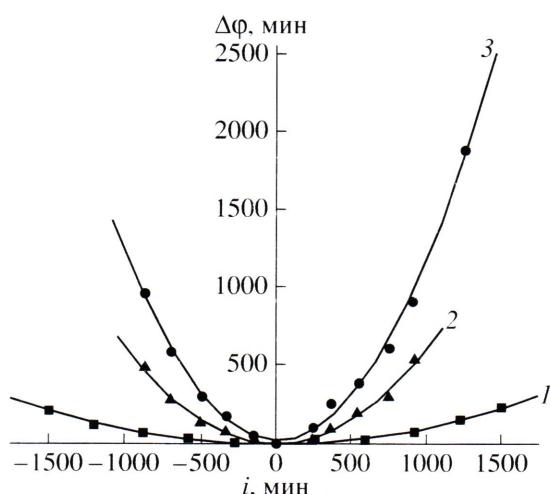
Теория ДЛП при наклонном прохождении луча через пленку [16] связывает величину оптической разности фаз  $\delta$ , создаваемой полимерной пленкой, с углом падения  $i$  с помощью формулы

$$\delta = B(1 - \cos 2i), \quad (2)$$

где  $B$  – коэффициент поверхностного двойного лучепреломления, равный [10]

$$B = -\frac{\pi N_A \rho (a_{||} - a_{\perp})}{n^3 \lambda M_0} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 F_0(\theta) H_0 (1 - e^{-H/H_0}) \quad (3)$$

В соотношении (3)  $N_A$  – число Авогадро,  $\lambda$  – длина волны света,  $n$  – показатель преломления поли-



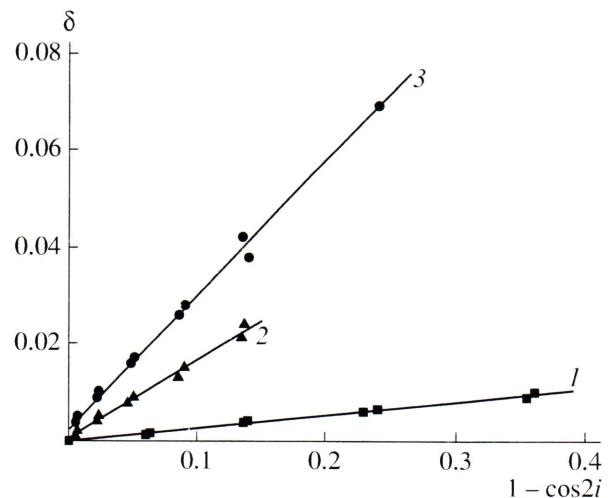
**Рис. 1.** Зависимость  $\Delta\phi$  (величины пропорциональной ДЛП) от угла падения  $i$  поляризованного луча на пленки ГПМЦ (образец 4) толщиной 0.01 (1), 0.1 (2) и 0.37 мм (3).

мера,  $\rho$  — плотность полимера,  $(a_{||} - a_{\perp})$  — разность главных поляризуемых мономерного звена,  $M_0$  — молекулярная масса мономерного звена,  $H$  — толщина пленки,  $H_0$  — эффективная толщина оптически анизотропного поверхностного слоя,  $F_0(\theta)$  — параметр ориентационного порядка ( $F_0(\theta) = \lim F(\theta)$  при  $H \rightarrow 0$ ).

В работе исследованы зависимости  $\delta$  от  $i$  для пленок МЦ и ГПМЦ разной толщины. На рис. 1 представлены для примера экспериментальные зависимости разности отсчетов компенсатора  $\Delta\phi \sim \delta$  от  $i$  для образца 4 ГПМЦ. Видно, что с увеличением угла падения светового луча на пленку обнаруживается оптическая анизотропия пленок, проявляющаяся в измеряемом ДЛП.

Зависимости  $\delta$  от  $(1 - \cos 2i)$  приведены на рис. 2. В соответствии с формулой (2) эти зависимости оказались линейными. Их наклон позволил определить коэффициенты поверхностного ДЛП  $B$ , характеризующие анизотропные свойства пленок.

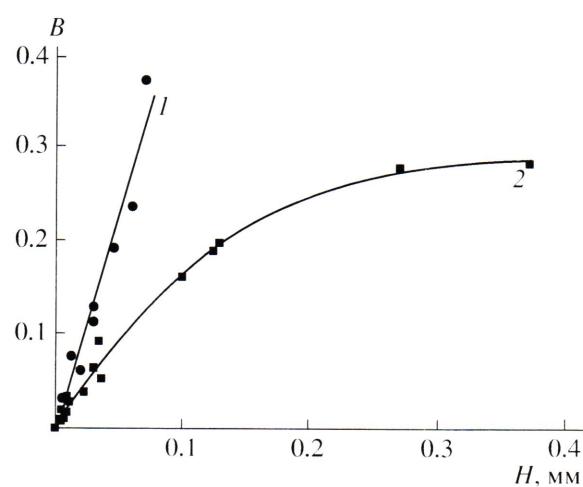
На рис. 3 представлена зависимость коэффициента поверхностного ДЛП  $B$  от толщины пленок из МЦ и ГПМЦ (образец 4). Видно, что экспериментальные зависимости  $B$  от  $H$  соответствуют теоретической зависимости (формула (3)). Это обстоятельство позволяет оценить параметры ориентационного порядка  $F_0(\theta)$  молекулярных фрагментов исследованных полимеров вбли-



**Рис. 2.** Зависимость  $\delta$  от  $1 - \cos 2i$  для пленок ГПМЦ (образец 4) толщиной 0.01 (1), 1 (2) и 0.37 мм (3).

зи межфазных границ. Для образцов 1–3 ГПМЦ зависимости  $B$  от  $H$  выглядят аналогично.

Учитывая, что экспериментальные значения величин  $(a_{||} - a_{\perp})/M_0$  для МЦ и ГПМЦ ( $4.0 \times 10^{-27}$  и  $4.1 \times 10^{-27}$  см $^3$  моль/г соответственно) [12–15] и наклон зависимостей  $B$  от  $H$  при малых  $H$  отличаются несущественно, можно сделать вывод о том, что степени ориентационной упорядоченности фрагментов молекулярных цепей вблизи поверхности пленок для исследованных полимеров практически совпадают. Вместе с тем зависимость коэффициента поверхностного ДЛП от



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента поверхностного ДЛП  $B$  от толщины пленки  $H$  для МЦ (1) и ГПМЦ (образец 4) (2).

*H* пленок из МЦ не проявляет насыщения в области толщины от 0–0.05 мм в отличие от зависимости для пленок ГПМЦ. При этом в пленках из МЦ обнаружен эффект макроскопического структурирования, проявляющийся в сильном рассеянии света, препятствующем измерениям ДЛП в области толщины пленок  $H > 0.1$  мм. Данный эффект, по-видимому, связан с микрофазовой сегрегацией в пленках из МЦ, вызываемой взаимодействиями гидрофильных и гидрофобных участков макромолекул. Наличие гидроксипропильных заместителей (один заместитель на 10 вакансий) в образцах ГПМЦ разрушает микрофазовое структурирование, и в пленках из ГПМЦ эффект рассеяния света не наблюдается вплоть до  $H \approx 0.4$  мм. Это является следствием внутримолекулярной “пластификации”, вызванной наличием гидроксипропильных групп в молекулах ГПМЦ.

Параметр ориентационного порядка  $F_0(\theta)$ , рассчитанный по формуле (3), для пленок из МЦ и ГПМЦ (образец 4) равен –0.12. Отрицательное значение  $F_0(\theta)$  свидетельствует о том, что молекулярные фрагменты цепных молекул МЦ и ГПМЦ ориентируются преимущественно параллельно относительно поверхности полимерных пленок.

Как видно из рис. 3, коэффициент поверхностного ДЛП  $B$  в области малой толщины полимерных пленок пропорционален  $H$ . Теоретическую зависимость  $B$  от  $H$  (формула (3)) для малой толщины пленок можно преобразовать к виду

$$B = -\frac{\pi N_A \rho (a_{||} - a_{\perp})}{n^3 \lambda M_0} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 F_0(\theta) H \quad (4)$$

Из формулы следует, что тангенс угла наклона  $B/H$  зависимости  $B$  от  $H$  при малых  $H$  ( $H \ll H_0$ ) позволяет определить параметр порядка  $F_0(\theta)$  на межфазной границе. В таблице представлены экспериментальные значения  $B/H$  и вычисленные по формуле (4) значения  $F_0(\theta)$  для четырех исследованных образцов ГПМЦ, отличающихся ММ. Видно, что параметр ориентационного порядка существенно зависит от ММ, увеличиваясь по абсолютной величине с ростом числа сегментов Куна в молекулярной цепи.

Можно предположить, что повышение параметра ориентационного порядка с ростом величины  $N = L/A$  ( $L$  – контурная длина макромолекулы,

$A$  – длина статистического сегмента) связано с уменьшением концентрации концевых сегментов, для которых параметр ориентационного порядка относительно поверхности пленок отличается от аналогичной величины для “внутренних” сегментов, составляющих молекулярные цепи.

Исходя из этого предположения, можно получить выражение для параметра ориентационного порядка  $n$ -го от начала цепи сегмента

$$F_n = F_1 + (F_{\infty} - F_1)(1 - e^{-n/n_0}), \quad (5)$$

где  $F_1$  – параметр ориентационного порядка первого от начала цепи сегмента,  $F_{\infty}$  – параметр ориентационного порядка удаленного от начала цепи сегмента,  $n_0$  – номер сегмента, для которого параметр ориентационного порядка выше, чем у первого сегмента, на величину  $(1 - 1/e)(F_{\infty} - F_1)$ , т.е. номер сегмента, для которого параметр ориентационного порядка на межфазной границе практически достигает насыщения.

Очевидно, что экспериментально определенные значения  $F_0(\theta)$ , представленные в таблице, являются средними значениями параметра ориентационного порядка концевых и “внутренних” сегментов. Среднее значение параметра порядка можно представить в виде

$$\langle F \rangle = \frac{2}{n} \int_0^{N/2} [F_1 + (F_{\infty} - F_1)(1 - e^{-n/2n_0})] dn \quad (6)$$

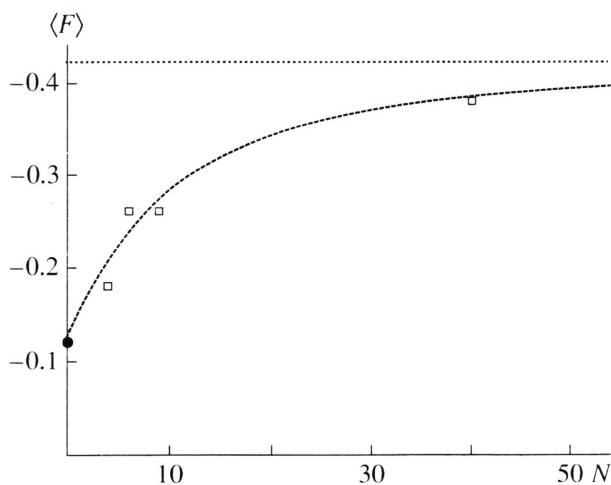
Так как параметр ориентационного порядка растет по мере удаления сегмента не дальше, чем до середины молекулярной цепи, верхний предел интегрирования здесь берется равным  $N/2$ .

Выполняя интегрирование в формуле (6), получаем

$$\langle F \rangle = F_{\infty} + 2n_0/N(F_{\infty} - F_1)(e^{-N/2n_0} - 1) \quad (7)$$

Рисунок 4 иллюстрирует зависимость  $\langle F \rangle = F_0(\theta)$  от числа сегментов Куна  $N$  в макромолекулярных цепях исследованных образцов ГПМЦ.

Видно, что экстраполяция зависимости  $\langle F \rangle$  от  $N$  на  $N = 0$  позволяет получить значение параметра ориентационного порядка  $F_1$  первого сегмента. Оказалось, что  $F_1 = -0.12$ . Сопоставление экспериментальной зависимости  $\langle F \rangle$  от  $N$  с теорети-



**Рис. 4.** Зависимость экспериментальных значений параметра ориентационного порядка фрагментов цепной молекулы ГПМЦ  $\langle F \rangle$  от числа сегментов  $N$  в молекуле. Кривая – теоретическая зависимость  $\langle F \rangle$  от  $N$  (формула (7)), соответствующая  $F_\infty = -0.43$  и  $n_0 = 3$ . Прямая –  $\langle F \rangle = F_\infty$ .

ческой (формула (7)) позволяет определить параметр ориентационного порядка  $F_\infty$  и величину  $n_0$ . Наилучшее соответствие теоретической и экспериментальной зависимостей  $\langle F \rangle$  от  $N$  достигается при  $F_\infty = -0.43$  и  $n_0 = 3$ .

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что вклад в спонтанную ориентационную упорядоченность фрагментов цепных молекул на межфазных границах существенным образом зависит от местоположения сегментов в макромолекуле. В частности, для исследованного полимера ГПМЦ параметр ориентационного порядка сегментов на межфазной границе увеличивается с ростом ММ, достигая насыщения для сегментов, отстоящих от начала молекулярной цепи на величину  $n_0 \geq 3$ .

Полученный вывод хорошо коррелирует с результатами исследований релаксационных свойств полимеров. В работе [17] отмечается, что энергия активации молекулярной подвижности свободных сегментов некоторых эластомеров значительно меньше энергии активации связанных сегментов. Именно это обстоятельство и приводит к тому, что подвижность концевых сегментов превосходит аналогичную величину “внутренних” сегментов, а следовательно, и параметр ориентационного порядка концевых сегмен-

тов на межфазных границах меньше, чем параметр ориентационного порядка сегментов, находящихся на удалении от концов цепной молекулы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мулдер М. Введение в мембранные технологии. М.: Мир, 1999.
2. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988.
3. Jones R.A., Richards R.W. Polymers at Surfaces and Interfaces. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999.
4. Fried F., Gilli J.M., Sixou P. // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 1983. V. 98. P. 209.
5. Conio G., Bianchi E., Cifferi A., Tealdi A., Aden M.A. // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 1264.
6. Куличихин В.Г., Голова В.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
7. Haque A., Morris E. // Carbohydr. Polym. 1995. V. 22. P. 161.
8. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского гос. ун-та, 1996.
9. Грищенко А.Е., Черкасов А.Н. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 5. С. 269.
10. Грищенко А.Е., Павлов Г.М., Вихорева Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1347.
11. Грищенко А.Е., Макарова Н.Н., Михайлова Н.А., Наумова Л.В., Губарев А.С., Чижова Н.В. // Докл. РАН. 2004. Т. 398. С. 648.
12. Павлов Г.М., Колбина Г.Ф., Штенникова И.Н. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. С. 1011.
13. Павлов Г.М., Михайлова Н.А., Корнеева Е.В., Смирнова Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1582.
14. Цветков В.Н., Эскин В.Я., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964.
15. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
16. Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.
17. Бартенев Т.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.

# The Structure and Spontaneous Orientational Order in Surface Layers of Water-Soluble Methyl- and Hydroxypropylmethyl Cellulose Films

A. E. Grishchenko, G. M. Pavlov, and L. P. Bushneva

Fock Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,  
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

e-mail: a.grishchenko@mail.ru

**Abstract**—The structure of the surface layers of thin films cast from water-soluble derivatives of cellulose—methyl cellulose and hydroxypropyl methylcellulose—has been studied by the methods of oblique polarized beam and molecular hydrodynamics. It has been demonstrated that the molecular chains of the polymers under study are characterized with a high degree of order in surface film layers. An orientational order of molecular chains demonstrates a strong molecular mass dependence. This effect is associated with the concentration of terminal segments whose orientational order parameter relative to the film surface differs from the corresponding value of internal segments composing the molecular chain. The quantitative estimates of the orientational order parameter of terminal and internal segments have been performed.