

УДК 544.258+[546.26:539.216.2

*С. В. Блохина, М. В. Ольхович, А. В. Шарапова, О. В. Алексеева*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ФЛОРИ-ХАГГИНСА ОРГАНИЧЕСКИХ  
РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ДИАЦЕТАТЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ОГХ**

**DETERMINATION OF THE FLORY–HUGGINS PARAMETER OF ORGANIC  
SOLVENTS IN CELLULOSE DIACETATE BY RGC TECHNIQUE**

Институт химии растворов РАН  
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

*Методом обращенной газовой хроматографии (ОГХ) определены параметры Флори-Хаггинса и парциальные молярные энтальпии растворения предельных спиртов, ацетона и ацетонитрила в аморфной структуре диацетата целлюлозы при бесконечном разбавлении. Установлено, что совместимость компонентов бинарных растворов изученного полимера с n-алканами повышается с удлинением алкильной цепи спиртов и понижается при ее изомеризации. Низкие значения параметров Флори-Хаггинса для ацетона и ацетонитрила указывают на сильные диполь-дипольные взаимодействия в изученных системах. Сделан вывод об определяющем влиянии электроно-акцепторной способности сорбатов на термодинамику взаимодействия полимера с низкомолекулярными растворителями.*

*The Flory–Huggins parameter and partial molar enthalpies of dissolution of saturated alcohols, acetone and acetonitrile in the amorphous structure of cellulose diacetate were determined at infinite dilution by reversed gas chromatography. Compatibility of the components of the binary solutions of the studied polymer with n-alcohols was found to increase with the length of the alcohol alkyl chain and to decrease with isomerization of the chain. The low Flory–Huggins parameter values for acetone and acetonitrile indicate existence of the strong dipole–dipole interactions in the systems. Crucial influence of electron-accepting ability of the sorbates on thermodynamics of interaction between the polymer and low-molecular solvents was stated.*

**Ключевые слова:** *обращенная газовая хроматография, диацетат целлюлозы, органические растворители, параметры Флори-Хаггинса, парциальные молярные энтальпии растворения*

**Key words:** *reversed gas chromatography, cellulose diacetate, organic solutions, Flory–Huggins parameter, partial molar enthalpies of dissolution*

**Введение**

Применение неводных растворов целлюлозы и ее производных открывает возможности создания новых жидкофазных материалов с улучшенными физико-химическими свойствами за счет реализации высоко ориентированного состояния и образования жидкокристаллических фаз. Оценка термодинамических параметров рас-

творов на основе эфиров целлюлозы позволяет осуществить направленный подбор растворителей, необходимых при промышленном использовании указанных полимеров. Однако, механизмы взаимодействия данных высокомолекулярных соединений с различными органическими растворителями изучены недостаточно, что препятствует развитию технологий их переработки [1].

Настоящая работа является продолжением ранее начатых исследований термодинамических свойств растворов производных целлюлозы [2] и посвящена изучению методом ОГХ термодинамических параметров растворения низкомолекулярных соединений в диацетате целлюлозы.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся вторичный диацетат целлюлозы (ДАЦ) со степенью мольного замещения 2,35 – 2,40 [3].

Анализ тонкой структуры исследуемого полимера выполнен рентгенографическим методом на дифрактометре «Дрон-3». Для расчета степени кристалличности полимера использовали метод сравнения Германа-Вейдингера [4]. Как показали результаты рентгеноструктурного анализа, степень кристалличности ДАЦ составляла 3,4 %.

В качестве сорбатов использовали низкомолекулярные соединения, различающиеся по способности к универсальной и специфической сольватации: *n*-спирты ( $C_1 - C_4$ ), изобутиловый и изоамиловый спирты, ацетон и ацетонитрил.

Изучение сорбции проводили на газовом хроматографе «Chrom-5» (Чехия) в изотермическом режиме с пламенно-ионизационным детектором в интервале температур 325 – 385 К. Точность термостатирования 0,1°. В работе использовали стальные колонки диаметром 3 мм, длиной 3 м, содержащие в качестве неподвижной фазы изучаемый полимер, нанесенный на инертный носитель «Chromaton N-AW» с размером частиц 0,40 – 0,63 мм. Полимер осаждался путем упаривания из раствора ацетона. Неподвижная фаза содержала 16,6 % ДАЦ. В качестве газа-носителя использовали гелий. Замеры расхода гелия выполняли пенным расходомером при каждой температуре опыта по окончании определения времени удерживания сорбата. В работе использовали микрошприц («Hamilton», Швейцария) объемом 1 мкл. «Мертвое время» удерживания определяли по метану. Времена удерживания регистрировали с использованием программно-аппаратного комплекса «Мультихром» с погрешностью не более 0,01 с. Измерения проводили в пяти параллельных опытах с отклонением от среднего значения не более 0,5 %.

### Результаты и обсуждение

Необходимым условием получения достоверных данных по термодинамике сорбции на полимерах является рассмотрение вопроса о соотношении процессов растворения и адсорбции. Известно, что измеряемый методом ОГХ объем удерживания сорбатов является аддитивной функцией трех парциальных объемов, связанных с адсорбцией сорбата на поверхности полимера, растворением в полимере и адсорбцией сорбата на поверхности инертного носителя [5]. Поскольку в кристаллической фазе вплоть до температуры плавления сегменты полимера испытывают лишь незначительные колебания относительно их равновесного положения в структуре решетки, аморфно-кристаллической полимер можно рассматривать как смесь непроницаемых кристаллов и аморфной среды. Можно полагать, что в случае сосуществования кристалличе-

ских и аморфных областей удерживание сорбатов обусловлено растворением только в аморфной фазе полимера [4]. В связи с вышесказанным масса кристаллической составляющей ДАЦ была исключена из расчета.

С целью определения роли адсорбции на поверхности носителя были измерены времена удерживания в колонке с чистым носителем, которые оказались близки к «мертвому» времени удерживания колонок с полимерами. Этот факт позволил сделать вывод о том, что адсорбцией на границе раздела газ – твердый носитель можно пренебречь. В ходе предварительных экспериментов выяснилось, что значения удельных удерживаемых объемов сорбатов не зависят от содержания ДАЦ в колонке, что объясняется незначительными адсорбционными эффектами на поверхности аморфной и кристаллической фаз. Таким образом, проведенный эксперимент показал, что сорбцию органических растворителей на ДАЦ можно рассматривать как растворение в объеме полимера.

В основе метода ОГХ лежит представление об установлении локального равновесия газ – конденсированная фаза, характеризуемого коэффициентом распределения [6]. При условии, что сорбция осуществляется по объемному механизму, коэффициент распределения определяет основную экспериментальную величину метода ОГХ – удельный удерживаемый объем:

$$V_g^T = (t_R - t_M) F_{p,T} j_3^2 \frac{273}{T} / W_L$$

где  $t_R$  и  $t_M$  – времена удерживания сорбата и несорбирующегося газа (метана),  $F_{p,T}$  – объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки при температуре колонки  $T$  и давлении  $p$ ,  $j_3^2$  – коэффициент Джеймса-Мартина,  $W_L$  – масса неподвижной жидкой фазы в колонке.

Было установлено, что зависимости логарифма удельных объемов удерживания изученных сорбатов на ДАЦ от обратной температуры линейны и аппроксимируются уравнением

$$\ln V_g = a + bT^{-1}.$$

Значения коэффициентов этого уравнения приведены в табл. 1. По температурной зависимости логарифма удельных объемов удерживания рассчитана парциальная молярная энтальпия  $\Delta H^\infty$  растворения сорбатов:

$$\Delta H^\infty = -R \frac{\partial \ln V_g}{\partial (1/T)}.$$

На основании значений удельных объемов удерживания низкомолекулярных органических растворителей вычисляли параметр взаимодействия Флори-Хаггинса, используя уравнение, предложенное Паттерсоном [7] для систем полимер – растворитель:

$$\chi = \ln \frac{273.2 R v_2}{V_g^T p_1^0 V_1} - \left(1 - \frac{V_1}{M_2 v_2}\right) - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1),$$

где  $M_1$ ,  $V_1$  – молекулярная масса и молярный объем сорбата,  $M_2$ ,  $v_2$  – молекулярная масса и удельный объем полимера;  $p_1^0$  – давление насыщенного пара сорбата при температуре колонки;  $B_{11}$  – второй вириальный коэффициент сорбата.

Таблица 1

Значения коэффициентов уравнения  $\ln V_g = a + bT^{-1}$  и парциальные молярные энтальпии растворения сорбатов в диацетате целлюлозы

Сорбаты	-a	b	$-\Delta H^\circ$ , кДж/моль
Метанол	11,17	4113	34,2
Этанол	15,68	7565	62,9
Пропанол	16,66	8059	67,0
Бутанол	13,45	7854	65,3
Изобутанол	18,40	8600	71,5
Изоамиловый спирт	15,87	8859	73,7
Ацетон	14,92	7120	59,2
Ацетонитрил	10,36	5773	48,0

Для изученных бинарных систем ДАЦ – органический растворитель на основании данных ОГХ были определены температурные зависимости параметра  $\chi$  (рис. 1). Как видно из рис. 1, термодинамическая устойчивость смеси ДАЦ с низкомолекулярными растворителями является функцией температуры. Параметр  $\chi$  увеличивается с повышением температуры, что может быть обусловлено ослаблением взаимодействий сорбент – сорбат, в том числе понижением энергии водородных связей между компонентами раствора при бесконечном разбавлении. Установлено, что в изученных системах параметр  $\chi$  зависит от природы используемого сорбата (табл. 2). Однако, общая тенденция изменения параметра Флори – Хаггинса от температуры для различных сорбатов одинакова.

Таблица 2

Параметры Флори-Хаггинса сорбатов при растворении в диацетате целлюлозы

Сорбаты	$\chi$		
	T = 80 °C	T = 90 °C	T = 100 °C
Метанол	0,18	0,28	0,38
Этанол	-0,37	-0,17	0,03
Пропанол	-0,62	-0,40	-0,18
Бутанол	-0,74	-0,62	-0,50
Изобутанол	-0,20	0,04	0,28
Изоамиловый спирт	-0,30	-0,07	0,09
Ацетон	-0,99	-0,72	-0,45
Ацетонитрил	-0,69	-0,55	-0,41

Хорошо известно, что на термодинамические свойства бинарных систем эфиров целлюлозы со спиртами, которые являются протонодонорами, существенным образом влияет наличие специфических взаимодействий, в частности образование водородных связей. Установлено, что закономерности этого влияния прослеживаются при анализе полученных нами значений  $\Delta H^\circ$  и  $\chi$  представителей гомологического ряда насыщенных спиртов и изомеров спиртов (табл. 1, 2).

При растворении *n*-алканолов в ДАЦ обнаружено уменьшение величин  $\Delta H^\circ$  сорбатов с удлинением алкильного радикала низкомолекулярных соединений, вероятно, за счет увеличения молекулярной поляризуемости спиртов. Это указывает на то, что в бинарных системах ДАЦ – спирт ослабление способности *n*-алканолов к образованию водородной связи в гомологическом ряду не приводит к понижению общей интенсивности взаимодействия между компонентами раствора. Данный вывод подтверждается уменьшением значений коэффициентов Флори-Хаггинса в гомологическом ряду спиртов (рис. 1). Изомеры спиртов (изобутанол и изоамиловый спирт) характеризуются высокими значениями параметра  $\chi$ , особенно в высокотемпературной области. Это свидетельствует о плохой совместимости компонентов указанных смесей. Низкие значения параметров  $\chi$  ацетона и ацетонитрила в ДАЦ при бесконечном разбавлении показывают, что между компонентами смесей существуют сильные диполь-дипольные межмолекулярные взаимодействия. Данные низкомолекулярные растворители обладают очень хорошей совместимостью с аморфной структурой ДАЦ, что согласуется с литературными данными по изучению концентрированных растворов производных целлюлозы [1].

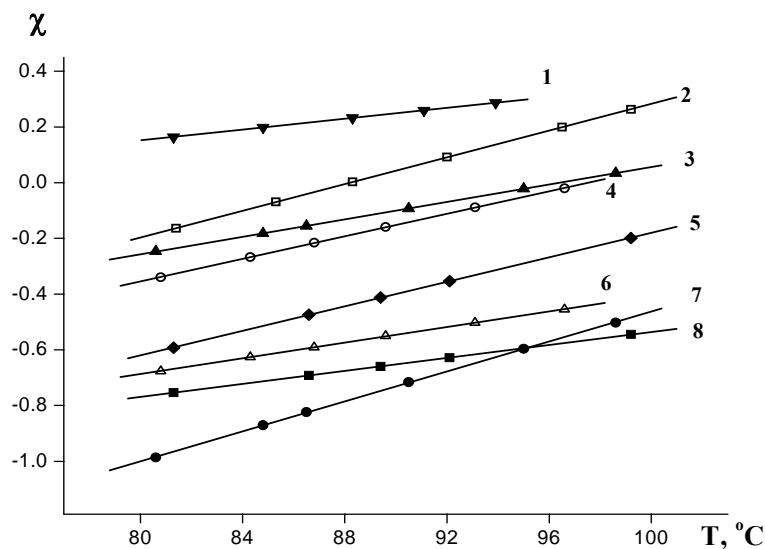


Рис. 1. Температурная зависимость параметра Флори-Хаггинса низкомолекулярных растворителей при бесконечном разбавлении в диацетате целлюлозы:  
1 – метанол, 2 – изобутанол, 3 – изоамиловый спирт, 4 – этанол, 5 – пропанол,  
6 – ацетонитрил, 7 – ацетон, 8 – бутанол

Существенный вклад в понимание особенностей растворения органических соединений в диацетате целлюлозы дает представленная на рис. 2 корреляция между параметром  $\chi$  и электроно-акцепторными числами (AN) сорбатов.

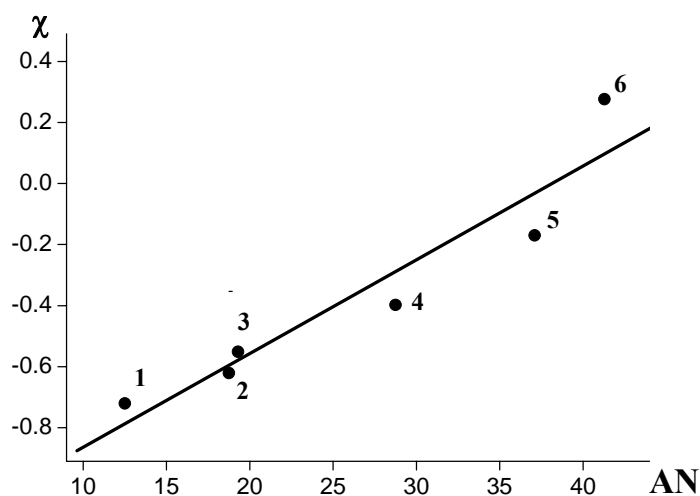


Рис. 2. Корреляция параметров Флори-Хаггинса и элетроно-акцепторных чисел низкомолекулярных растворителей:

1 – ацетон, 2 – бутанол, 3 – ацетонитрил, 4 – пропанол, 5 – этанол, 6 – метанол

Экспериментом выявлена линейная корреляция ( $R = 0,948$ ) между указанными термодинамическими величинами. Полученные данные позволяют сделать вывод об определяющем влиянии электроно-акцепторной способности сорбатов [8] на термодинамику взаимодействия ДАЦ с низкомолекулярными растворителями при бесконечном разбавлении.

### Заключение

Таким образом, в настоящей работе на примере ДАЦ обсуждены основные факторы, которые необходимо принимать во внимание при работе с полимерами методом ОГХ и определены термодинамические параметры растворения ряда сорбатов в аморфной структуре данного эфира целлюлозы. Следует отметить, что полученные методом ОГХ параметры взаимодействия ДАЦ с растворителями, дополненные исследованиями жесткости макромолекул полимера, могут служить основой для прогнозирования способности систем полимер – растворитель к образованию лиотропных жидкокристаллических фаз.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования и науки РФ (РНП.2.2.1.1.7280).*

### Список литературы

1. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. 403 с.
2. Блохина С. В., Алексеева О. В., Ольхович М. В., Лоханова А. В. // ЖФХ. 1996. Т. 70. № 11. С. 2073.
3. Зазулина З. А., Дружинина Т. В., Конкин А. А. Основы технологии химических волокон. М.: Химия, 1985. 303 с.
4. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. 480 с.
5. Руководство по газовой хроматографии: В 2 ч. / Под ред. Э. Лейбниц, Х. Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. Ч. 1. 480 с.
6. Cazes J., Scott R. P. W. Chromatography theory. Marcell Dekker: New York, 2002. 486 p.
7. Patterson D., Tewary Y. B., Schreiber H. P., Guillet J. E. // Macromolecules. 1971. Vol. 4. P. 356.
8. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.

Поступила в редакцию 16.05.2008 г.