

УДК 536.7:547.458.81

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

**ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ**

**PHYSICOCHEMICAL AND CHROMATOGRAPHIC BEHAVIOR
OF CELLULOSE ACETATES IN THE BINARY ORGANIC
SOLVENT SYSTEMS**

Институт химии растворов РАН
153045 Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: ova@isc-ras.ru

Методами вискозиметрии и обращенной газовой хроматографии изучены гидродинамические и сорбционные свойства ацетатов целлюлозы в разбавленных неводных растворах. Выявлено влияние природы низкомолекулярных органических соединений на набухание молекулярных клубков эфиров целлюлозы и переход макромолекул от свернутой конформации к жесткой палочке. Определена термодинамическая совместимость исследуемых полимеров с растворителями при бесконечном разбавлении.

Hydrodynamic and sorption behavior of a number of cellulose acetates in diluted non-aqueous solutions were studied by viscosimetry and reversed gas chromatography techniques, respectively. Effect of the chemical nature of low-molecular organic substances on swelling of the molecular coils of the said polymers as well as the coil-to-rigid-rod conformational transition of the macromolecules was revealed. Thermodynamic compatibility of the polymers with non-aqueous solvents at infinite dilution was determined.

Ключевые слова: *эфиры целлюлозы, гидродинамические и сорбционные характеристики.*

Keywords: *cellulose esters, hydrodynamic and sorption characteristics.*

В последние годы возрос интерес к исследованию мезоморфизма в растворах целлюлозы и ее производных. Это объясняется достигнутым прогрессом в получении высокомолекулярных и высокопрочных полимерных материалов через стадию ЖК-состояния [1]. Однако для многих производных целлюлозы анизотропное состояние часто реализуется при значительных концентрациях полимера. Такие высококонцентрированные растворы из-за большой вязкости оказываются непригодными для технологической переработки. В ряде случаев путем подбора соответствующего растворителя можно регулировать как увеличение жесткости макромолекулы, так и снижение вязкости высокоупорядоченных систем. Это позволит существенно облегчить их переработку и получить полимерные композиты с улучшенными физико-механическими и оптическими свойствами. В этой связи особую актуальность приобретает изучение влияния природы растворителя на физико-химические свойства макромолекул целлюлозосодержащих материалов.

Настоящая работа является продолжением ранее начатых исследований по влиянию природы растворителя на гидродинамические и термодинамические свойства ацетатов целлюлозы в неводных средах [2, 3].

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали образцы ацетатов целлюлозы с различной степенью замещения (СЗ) ацетильных групп: СЗ= 170 (АЦ), 240 (ДАЦ), 290 (ТАЦ). Растворителями служили муравьиная (НСООН), трифторуксусная (CF₃COOH) кислоты и ацетон марки «х.ч.».

Измерения вязкости растворов полимеров с концентрациями 2,0 – 12,0 кг/м³ проводили при помощи капиллярного вискозиметра Уббелодде в интервале температур 293 – 313 К. Средняя квадратичная погрешность в измерении вязкости составила + 0,1 %. Плотность определяли пикнометрически при термостатировании растворов.

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 размером 3 мм х 1 м, содержащие в качестве неподвижной фазы изучаемый ТАЦ, нанесенный на инертный носитель «Chromaton N-AW» с размером частиц 0,40 – 0,63 мм. Полимер осаждался путем упаривания из растворов ацетона. Неподвижная фаза содержала 16,6 % эфира целлюлозы. 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 %. В качестве сорбатов использовали низкомолекулярные соединения, различающиеся по способности к универсальной и специфической сольватации: метанол, этанол, *n*-пропанол, ацетон, ацетонитрил.

Обсуждение результатов

Термодинамическую совместимость ацетатов целлюлозы с органическими растворителями исследовали методом вискозиметрии. Полученные зависимости приведенной вязкости эфиров целлюлозы от концентрации линейны для всех изученных жидкофазных систем (коэффициент корреляции не менее 0,98).

Вискозиметрическую константу Хаггинса (K_x) рассчитывали по уравнению [4, 5]:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + K_x [\eta]^2 c,$$

где K_x – константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие сегментов макромолекул полимера с растворителем, [η] – характеристическая вязкость. Термодинамическое качество растворителя характеризовали значениями константы Хаггинса, величиной характеристической вязкости [η] и среднестатистическими размерами макромолекулярных клубков.

В табл. 1 приведены значения характеристической вязкости, константы Хаггинса и величины объемов макромолекул (V_м) ацетатов целлюлозы в муравьиной, три-

фторуксусной кислотах и ацетоне. Установлено, что растворы целлюлозосодержащих полимеров имеют относительно невысокие вязкости. При этом величина $[\eta]$ и объем макромолекул в изученных растворителях убывают в ряду ТАЦ>ДАЦ>АЦ. Значения K_x с ростом степени замещения гидроксильных групп в макромолекуле полимера увеличиваются с 1,7 до 2,9, что формально свидетельствует об ухудшении термодинамического качества растворителя и о протекании процессов структурообразования даже в разбавленных растворах полимеров.

Таблица 1

Гидродинамические характеристики макромолекул эфиров целлюлозы в неводных растворителях

Система	T, К	$[\eta]$, м ³ /кг	K_x	$V_m 10^{20}$, м ³	$(h^2)^{1/2}$, нм
АЦ-НСООН	293	0,20	0,09	0,9	46,5
	298	0,15	0,16	0,7	41,5
	303	0,12	0,25	0,6	37,6
ДАЦ-НСООН	293	0,25	0,11	1,3	50,1
	298	0,18	0,22	1,0	46,0
	303	0,14	0,36	0,7	41,7
ТАЦ-НСООН	293	0,29	0,16	1,6	55,3
	298	0,24	0,23	1,3	52,0
	303	0,21	0,31	1,2	47,8
АЦ-CF ₃ COOH	293	0,06	0,83	0,3	31,5
	298	0,05	1,20	0,2	28,3
	303	0,04	1,58	0,2	26,5
ДАЦ – CF ₃ COOH	293	0,07	1,02	0,4	34,0
	298	0,06	1,39	0,3	31,5
	303	0,05	1,62	0,3	27,3
ТАЦ – CF ₃ COOH	293	0,08	1,17	0,5	36,0
	298	0,07	1,53	0,4	33,5
	303	0,06	1,88	0,3	31,8
ТАЦ – CH ₃ COCH ₃	293	0,03	6,06	0,1	27,2
	298	0,02	6,18	0,06	25,3
	303	0,01	6,32	0,03	23,0

Наибольшим термодинамическим сродством к эфирам целлюлозы обладает муравьиная кислота, которая обеспечивает более высокие значения $[\eta]$ и, следовательно, набухание макромолекулярного клубка, наименьшую степень ассоциации макромолекул и низкие величины K_x . Увеличение размеров макромолекул ацетатов целлюлозы в муравьиной кислоте связаны с возрастанием жесткости цепи за счет интенсивного сольватационного взаимодействия полимера с растворителем и ослаблением внутримолекулярных связей. В разбавленных растворах ацетона внутримолекулярные взаимодействия между сегментами полимерной цепи превалируют над сольватационными процессами, и вследствие этого интенсивность взаимодействия полимер – растворитель

уменьшается, что приводит к компактизации макромолекул триацетата целлюлозы [6]. Кроме того, уменьшение значений $[\eta]$ может быть связано также с переходом макромолекулы полимера от жесткой палочкообразной формы к свернутой конформации.

Следует отметить, что полярность неводного растворителя оказывает влияние на размеры макромолекул полимера. С ухудшением термодинамического качества растворителя значения дипольного момента увеличиваются, молекулярная цепь становится более гибкой, а объем макромолекулы и среднее квадратичное расстояние между концами цепи в изученных растворах эфиров целлюлозы уменьшаются.

На основании температурной зависимости $[\eta]$ определены значения энергии активации вязкого течения эфироцеллюлозных материалов (E_a) в неводных средах (табл. 2). Величина E_a является мерой интенсивности взаимодействий полимера с растворителем и имеет смысл энергии активации конформационных превращений. Из данных табл. 2 следует, что с повышением степени замещения ацетильных групп в макромолекуле целлюлозы значения E_a в изученных растворителях уменьшаются. Максимальное значение E_a наблюдается в растворах АЦ, что указывает на увеличение сродства полимера к растворителю. При переходе от муравьиной кислоты к трифторуксусной и ацетону значения E_a растворов эфиров целлюлозы уменьшаются, что приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия в системе полимер – растворитель за счет увеличения термодинамической гибкости цепи.

Таблица 2

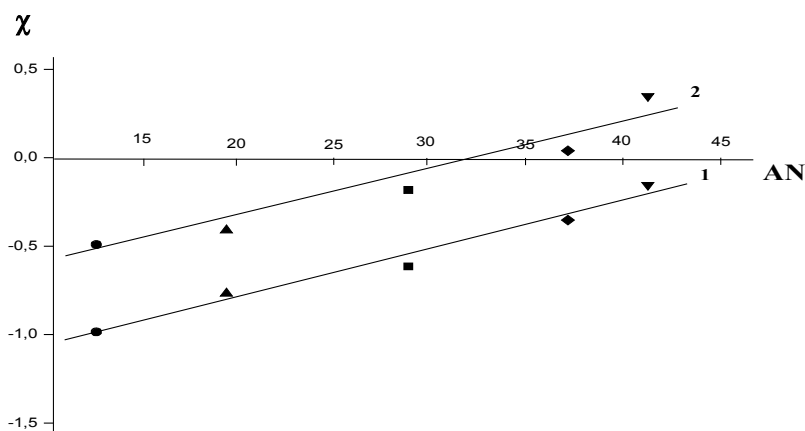
Энергия активации эфиров целлюлозы в неводных средах

Полимер	E_a , кДж/моль		
	НСООН	CF ₃ COOH	CH ₃ COCH ₃
АЦ	38,4	30,6	-
ДАЦ	33,6	25,4	-
ТАЦ	24,2	21,7	16,5

Исследования, проведенные в разбавленных растворах ТАЦ, были продолжены методом газовой хроматографии при бесконечном разбавлении растворителя без нарушения структуры полимера. На основании экспериментально определенных величин удельных удерживаемых объемов *n*-алканолов, ацетона и ацетонитрила по известным методикам [7] были рассчитаны параметры Флори-Хаггинса (χ), характеризующие взаимодействие полимера с низкомолекулярными органическими растворителями. Результаты, представленные на рисунке, свидетельствуют, что энергия взаимодействия в бинарных системах полимер – растворитель мало зависит от температуры, но существенно различается для разных сорбатов.

Термодинамическая совместимость изученных растворителей с ТАЦ возрастает в ряду метанол, этанол, пропанол, ацетонитрил, ацетон. Слабоположительные и отрицательные значения параметра χ для изученных систем показывают, что между компонентами смесей существуют специфические взаимодействия. Установлено, что полимер более энергетически выгодно растворяет соединения электроно-акцепторные числа которых ниже (рис.). Возможно, низкие значения параметра Флори-Хаггинса сорбатов обусловлены донорно-акцепторными взаимодействиями с ТАЦ, при которых низкомо-

лекулярные соединения выступают в качестве доноров, а эфирный кислород полимера – акцептором электронов.



Корреляция параметров Флори-Хаггинса и электроно-акцепторных чисел низкомолекулярных растворителей:

● – ацетон, ▲ – ацетонитрил, ■ – пропанол, ◆ – этанол, ▼ – метанол
при $T = 80\text{ °C}$ (1) и $T = 100\text{ °C}$ (2)

Таким образом, использование сорбатов различной химической природы для оценки параметров термодинамических взаимодействий компонентов смеси ТАЦ с органическими растворителями выявило определяющую роль специфических взаимодействий в изученных системах.

Заключение

Методами вискозиметрии и обращенной газовой хроматографии исследованы разбавленные растворы ацетатов целлюлозы с различной степенью замещения в неводных средах. Установлено, что физико-химические и хроматографические свойства ацетатов целлюлозы существенно зависят от химической природы полимера и органических растворителей. Способность аморфной структуры ТАЦ к удерживанию органических соединений различных классов обусловлена наличием активных центров в структуре полимера, специфически взаимодействующих с молекулами сорбатов.

Список литературы

1. Мясоедова В. В., Марченко Г. Н., Крестов Г. А. Физическая химия неводных растворов целлюлозы и ее производных. М.: Наука, 1991. 223 с.
2. Алексеева О. В. и др. // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 3. С. 466 – 468.
3. Алексеева О. В., Рожкова О. В., Прусов А. Н. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. техн. 2005. Т. 48. Вып. 48. С. 46 – 49.

4. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
5. Павлов Г. М. и др. // ВМС. Сер. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1582 – 1586.
6. Калинина Н. А. и др. // ВМС. Сер. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 314 – 320.
7. Нестеров А. Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка, 1988. 220 с.

Поступила в редакцию 28.01.2009 г.