

УДК 541.64:536.4:547.458

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СТРУКТУРА СИСТЕМЫ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА–ВОДА–ЭТАНОЛ

© 2023 г. С. А. Вшивков^{а,*}, Е. В. Русинова^а

^аУральский федеральный университет
620000 Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Россия

*e-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 07.02.2023 г.

Принята к публикации 17.02.2023 г.

Изучены структура и фазовые переходы при нагревании системы гидроксипропилцеллюлоза–смешанный растворитель вода/этанол. С увеличением содержания этанола в смешанном растворителе растворы гидроксипропилцеллюлозы расслаиваются при более высоких температурах. При содержании этанола более 50% фазовое разделение системы не происходит при нагревании до 400 К. Методом спектра мутности определены размеры ассоциатов макромолекул в растворе.

DOI: 10.31857/S2308112023700323, EDN: UZFGTV

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза – один из наиболее распространенных природных полимеров, который широко используется в различных областях народного хозяйства. Водные растворы гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) являются системами с сильными водородными связями. Сама вода – специфический растворитель с очень развитой структурой [1]. Молекула воды может участвовать в образовании четырех водородных связей с энергией 20 кДж/моль. С повышением температуры происходит частичное разрушение квазикристаллической решетки воды и заполнение полостей структуры ее свободными молекулами. В работе [2] показано, что ассоциат минимального размера (кластер) состоит из шести молекул воды. Однако размеры ассоциатов могут достигать порядка 100 мкм. Доля неспецифического взаимодействия в воде составляет всего 7% [1]. Взаимодействия ГПЦ с водой разделяют на два вида: гидрофильная гидратация с образованием водородных связей между полимером и растворителем, а также “гидрофобная гидратация” самой воды [1], заключающаяся в уплотнении структуры воды при проникновении в ее ажурные пустоты неполярных молекул или их фрагментов. При взаимодействии ГПЦ с водой наблюдаются экзотермический эффект и отрицательные значения энтропии растворения за счет дополнительного структурирования [3]. В работах [3–14], посвященных исследованию фазового равновесия системы ГПЦ–вода, приведены значения НКТР этой системы. Одна из причин расслаивания при

нагревании – разрушение уплотненной структуры воды вокруг гидрофобных фрагментов полимера [15]. О роли гидрофобной гидратации в фазовом разделении систем с НКТР говорится и в работах [16, 17]. Молекулы этанола также способны образовывать водородные связи, но в этаноле существуют только короткие цепочечные агрегаты. При 293 К ассоциаты этилового спирта содержат в среднем четыре–пять молекул [18]. Неспецифические взаимодействия в этаноле достигают 43% [1].

Структура водных растворов этанола была изучена в ряде работ. Д.И. Менделеевым [19] определены гидраты следующих составов в водно-спиртовых растворах: $C_2H_5OH + 12H_2O$ (при 17.56 мас. %, 21.2 об. % спирта), $C_2H_5OH + 3H_2O$ (при 46.0 мас. % спирта), $3C_2H_5OH + H_2O$ (при 88.46 мас. % спирта). В работах [18, 20] указывается, что при увеличении концентрации этанола образуются линейные ассоциаты спирта различной длины, окруженные непрерывной сеткой молекул воды. Аналогичные данные приводятся в работах [21, 22]. Использование этанола вместо воды в качестве растворителя ГПЦ приводит к смене механизма растворения с энергетического (для воды) на энтропийный (для этанола) [3]. При этом для системы ГПЦ–этанол НКТР не обнаружена в широком диапазоне температур.

В табл. 1 приведены физические константы растворителей и массовая доля полимера ω_2^* , при которой образуется ЖК-фаза. Как видно, чем ниже потенциал ионизации и, следовательно, выше поляризуемость и способность к отдаче электро-

Таблица 1. Физические константы растворителей и массовая доля ω_2^* ГПЦ ($M_\eta = 0.95 \times 10^5$), при которой образуется ЖК-фаза при 298 К

Растворитель	Потенциал ионизации, эВ [24]	Акцепторное число [25]	ω_2^* [26]
ДМАА	$\leq 9.65 \pm 0.03$	13.6	0.45
Этанол	10.25 ± 0.03	37.1	0.44
Вода	12.59 ± 0.03	54.8	0.25

нов и чем меньше акцепторное число, обуславливающее более легкую отдачу электрона звеньям молекул эфира целлюлозы, тем выше концентрация полимера, при которой в системе образуется ЖК-фаза и растворяющая способность растворителя. Совокупность рассмотренных данных свидетельствует о том, что этанол является более хорошим растворителем ГПЦ, чем вода.

Таким образом, ГПЦ в отличие от многих других эфиров целлюлозы хорошо растворяется как в воде, так и в этаноле. И в водных, и в этанольных растворах ГПЦ образует ЖК-фазы [3, 6–14]. Однако водные растворы ГПЦ расслаиваются при нагревании в интервале 300–315 К, а для растворов ГПЦ в этаноле фазового расслаивания не обнаружено при нагревании до 400 К. Причина такого поведения растворов ГПЦ заключается в различии в структуре систем ГПЦ–вода и ГПЦ–этанол. В этой связи целью настоящей работы явилось изучение влияния содержания этанола в смешанном растворителе вода–этанол на структуру и аморфное расслаивание при нагревании системы ГПЦ–вода/этанол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали образец ГПЦ марки Klucel-JF фирмы “Hercules” с $M_\eta = 3.2 \times 10^5$ и степенью замещения, равной 3.0. Растворителями служили свежеперегнанная дистиллированная вода и абсолютированный этанол [27]. О чистоте растворителей судили по показателям преломления, которые определяли с помощью рефрактометра “Аббе NAR-2T”. Для построения пограничных кривых систем ГПЦ–вода/этанол и ГПЦ–вода использовали метод точек помутнения, предложенный Алексеевым [3]. Растворы ГПЦ готовили при 298 К в течение нескольких суток. Запаянные ампулы с растворами помещали в жидкостной термостат при 298 К и начинали нагревать с постоянной скоростью 12 град/ч. За температуру фазового перехода T_ϕ принимали температуру начала помутнения. Погрешность измерения T_ϕ составляла ± 0.2 К. Размеры рассеивающих свет частиц находили методом спектра мутности,

основанным на определении дисперсии рассеянного света систем. Метод предложен W. Heller с сотрудниками [28, 29] и развит В.И. Клепиным с сотрудниками [30]. Оптическую плотность измеряли в видимой части спектра от 400 до 660 нм с помощью спектрофотометра СФ-56. Спектральная зависимость оптической плотности A определяется уравнением Ангстрема [30]: $A \sim \lambda^{-n}$, где λ – длина волны проходящего света; n – волновой экспонент, $n = d \lg A / d \lg \lambda$. Величина n зависит от размера рассеивающих свет частиц r_w и связана с параметром $\alpha = 2\pi r_w / \lambda_{\text{ср}}$ и относительным показателем преломления $m_{\text{отн}} = n_d \text{ полимера} / n_d \text{ растворителя}$. Величина $\lambda_{\text{ср}} = \lambda_0 / n_{\text{д растворителя}}$ (λ_0 – длина волны света в вакууме, отвечающая середине прямолинейного участка графика $\lg A - \lg \lambda$, r_w – средневзвешенный радиус частицы). По наклону прямых $\lg A - \lg \lambda$ находили n и затем с помощью таблиц [30] параметр α для данного $m_{\text{отн}}$. Оптическую плотность растворов измеряли при 293 К. Абсолютная погрешность определения оптической плотности в диапазоне 0.02–0.13 составляла ± 0.005 .

Поскольку литературные данные о показателе преломления n_d ГПЦ отсутствовали, он был рассчитан [31] методом Фогеля [32]. Согласно Фогелю, молекулярная рефракция полимера $MR = n_d \text{ полимер} m$, где m – молекулярная масса звена, $n_d \text{ полимер}$ – показатель преломления полимера. В книге [32] приведены следующие групповые вклады в молекулярную рефракцию для $\lambda = 589$ нм: $R_{\text{СН}_3} = 17.66$, $R_{\text{СН}_2} = 20.64$, $R_{\text{СН}} = 23.49$, $R_{\text{О ацетальный}} = 22.99$, $R_{\text{ОН вторичный}} = 23.95$, $R_{\text{О эфир}} = 23.18$. Рассчитанные по этим данным молекулярная рефракция MR и показатель преломления $n_d = MR/m$ составили для ГПЦ 510.83 и 1.52 соответственно. Полученное значение n_d удовлетворительно согласуется с показателями преломления эфиров целлюлозы при 294 К: 1.54 (ацетат целлюлозы, частично омыленный), 1.501 (нитроцеллюлоза), 1.47–1.52 (бензилцеллюлоза), 1.479 (этилцеллюлоза), 1.497 (метилцеллюлоза при 298 К) [33]. Литературное значение n_d для гидроксипропилцеллюлозы равно 1.534 [34].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена концентрационная зависимость температуры фазового перехода при нагревании для растворов ГПЦ в воде и в смешанном растворителе вода/этанол. Как следует из рис. 1, при увеличении содержания этанола в смешанном растворителе повышается температура фазового перехода. Добавление этанола, хорошего растворителя ГПЦ, к воде и нагревание приводит к разрушению уплотненной структуры воды вокруг гидрофобных фрагментов полимера, т.е. к уменьшению гидрофобной гидратации, и

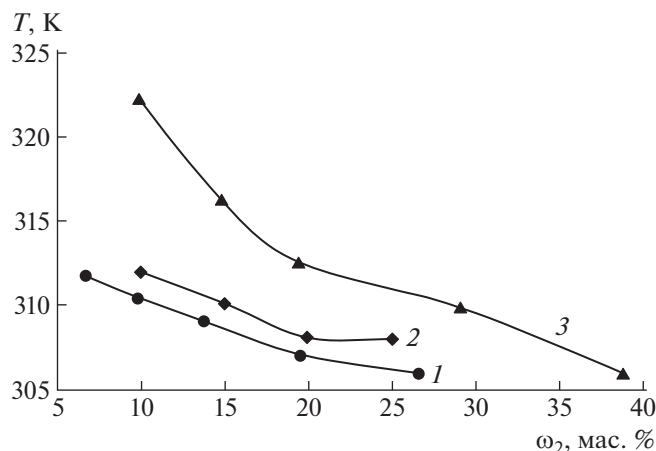


Рис. 1. Концентрационная зависимость температуры фазового перехода для растворов ГПЦ в воде и в смешанном растворителе вода/этанол при содержании этанола 0 (1), 15 (2) и 20 об. % (3).

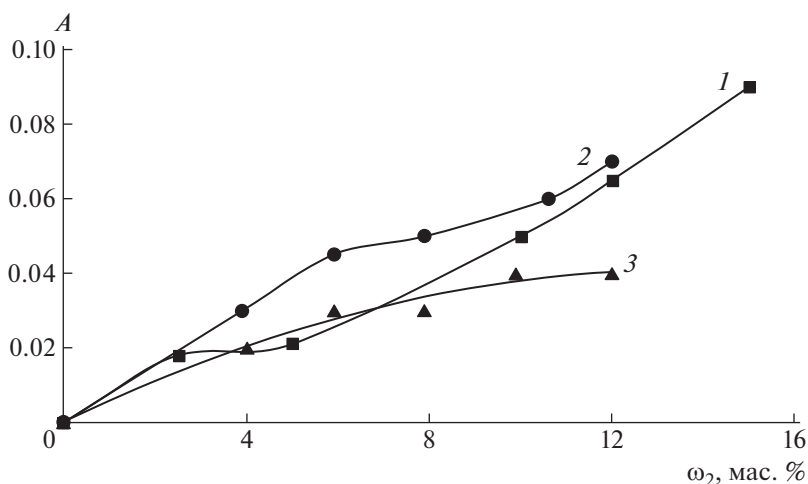


Рис. 2. Концентрационная зависимость оптической плотности для систем ГПЦ–вода (1) и ГПЦ–вода/этанол с содержанием этанола 25 (2) и 50 об. % (3). $\lambda = 550$ нм.

температура фазового разделения увеличивается. При содержании этанола в смешанном растворителе 50 и 80% фазовое расслаивание вообще не обнаружено при нагревании до 400 К.

Типичные концентрационные зависимости оптической плотности систем: ГПЦ–вода и ГПЦ–вода/этанол представлены на рис. 2 и 3. Видно, что с повышением концентрации ГПЦ наблюдается рост оптической плотности. Это свидетельствует об увеличении размеров рассеивающих свет частиц, т.е. об образовании ассоциатов макромолекул вследствие усиления межцепного взаимодействия.

Типичные зависимости оптической плотности водных растворов ГПЦ от логарифма длины волны, необходимые для расчета радиусов рассеивающих свет частиц r_w , приведены на рис. 4. Аналогичные зависимости определены для растворов

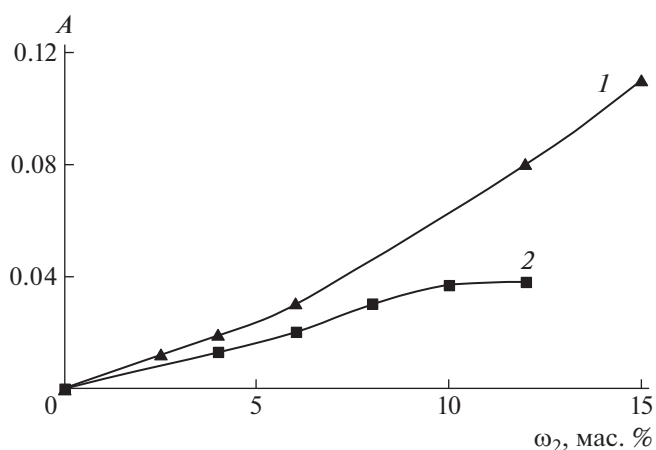


Рис. 3. Концентрационная зависимость оптической плотности для систем ГПЦ–вода/этанол с содержанием этанола 9 (1) и 80 об. % (2). $\lambda = 550$ нм.

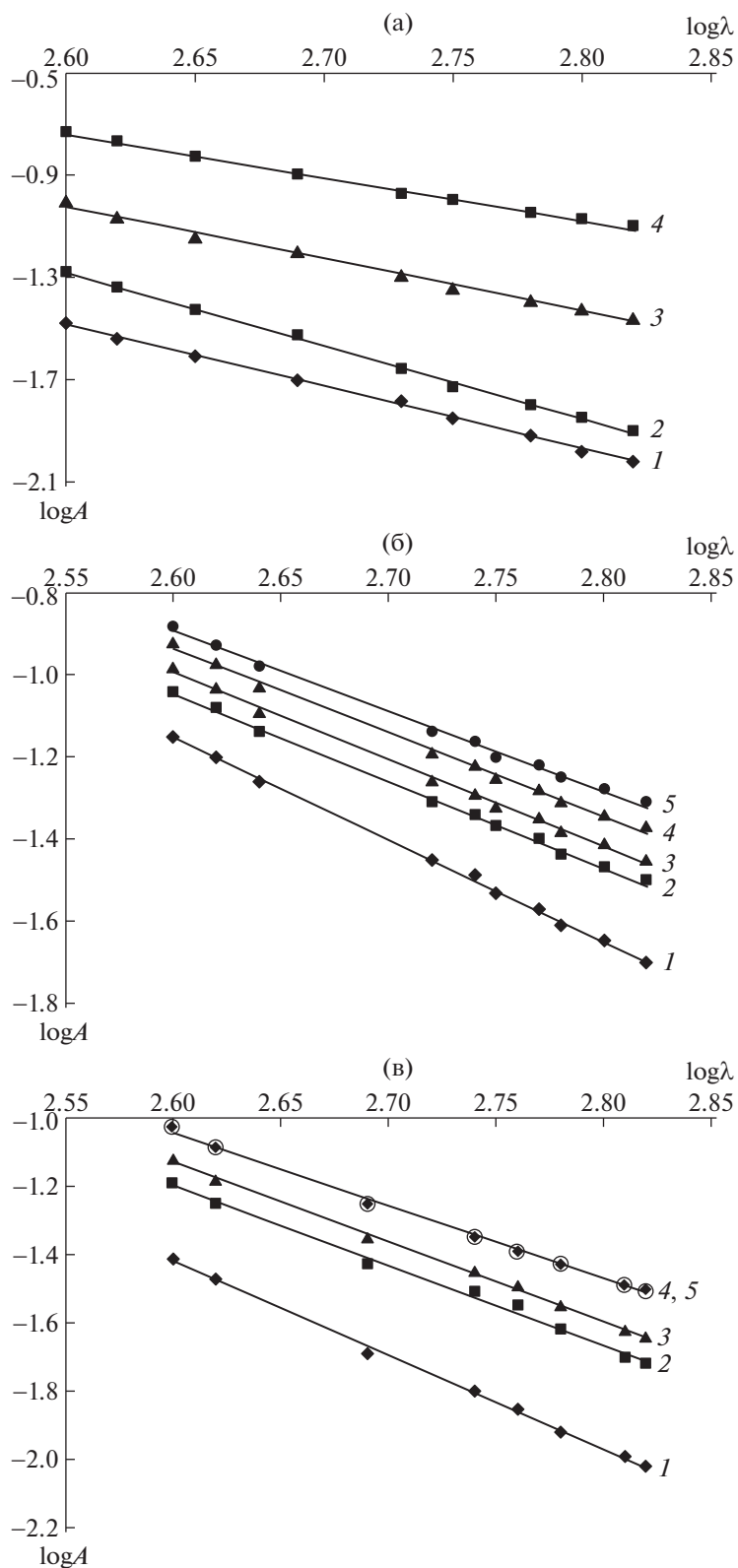


Рис. 4. Зависимости логарифма оптической плотности от логарифма длины волны света для систем ГПЦ–вода (а) и ГПЦ–вода/этанол состава 75 : 25 (б) и 50 : 50 об. % (в). а: $\omega_2 = 0.025$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.12 (4); б, в: $\omega_2 = 0.04$ (1), 0.06 (2), 0.08 (3), 0.10 (4), 0.12 (5).

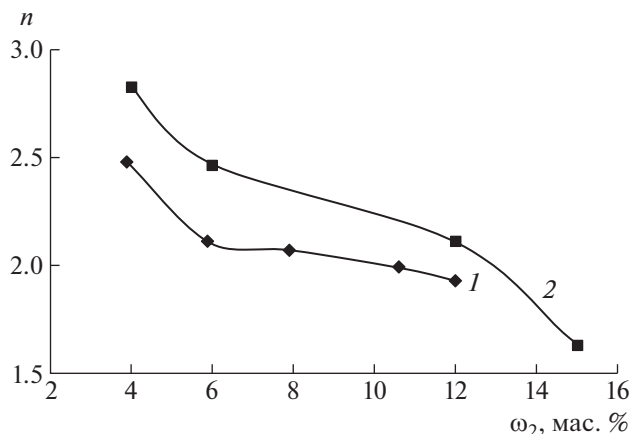


Рис. 5. Зависимость параметра n от концентрации ГПЦ и в смешанном растворителе вода/этанол с содержанием этанола 25 об. % (1) и в воде (2).

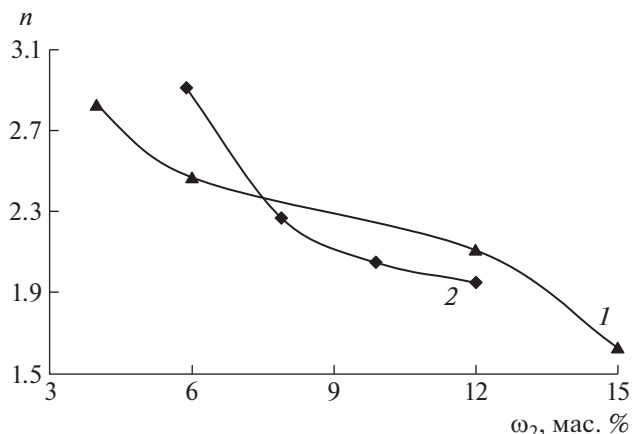


Рис. 6. Зависимость параметра n от концентрации ГПЦ в смешанных растворителях вода/этанол состава 50 : 50 (1) и 91 : 9 об. % (2).

ГПЦ в смешанных растворителях вода/этанол состава 91 : 9 и 20 : 80 об. %. Рассчитанные по этим данным концентрационные зависимости параметра n для системы ГПЦ–вода/этанол показаны на рис. 5 и 6.

С повышением концентрации полимера величина n уменьшается. Параметр n обратно пропорционален размеру рассеивающих свет частиц [30], следовательно, с увеличением концентрации ГПЦ в смешанном растворителе размеры частиц растут.

На рис. 7 представлена зависимость радиуса рассеивающих свет частиц r_w от концентрации этилового спирта в смешанном растворителе вода/этанол. Для анализа полученных данных были рассчитаны среднеквадратичные расстояния между концами цепей ГПЦ $(\bar{h}^2)^{1/2}$. Расчеты про-

водили по уравнению $(\bar{h}^2)^{1/2} = \sqrt{NA}$, где A – сегмент Куна ($A = 21.4$ нм [35]), N – число сегментов в макромолекуле. Число сегментов находили из контурной длины цепей L , которую вычисляли по формуле $L = xl$, где l – длина целлобиозного остатка, равная 1.03 нм [35], x – число целлобиозных остатков в макромолекуле. Контурная длина и среднеквадратичное расстояние между концами цепи ГПЦ составили $L = 490$ нм и $(\bar{h}^2)^{1/2} = 100$ нм, а радиус рассеивающих свет частиц $r_w = (\bar{h}^2)^{1/2} / 2 = 50$ нм. Из рис. 7 следует, что в растворах ГПЦ с концентрацией $\omega_2 = 0.04$ рассеивающие свет частицы состоят из 2–3 макромолекул, и размеры таких ассоциатов практически не меняются с повышением содержания этанола в смешанном растворителе. С ростом концентрации ГПЦ в растворе размеры ассоциатов увеличиваются, что

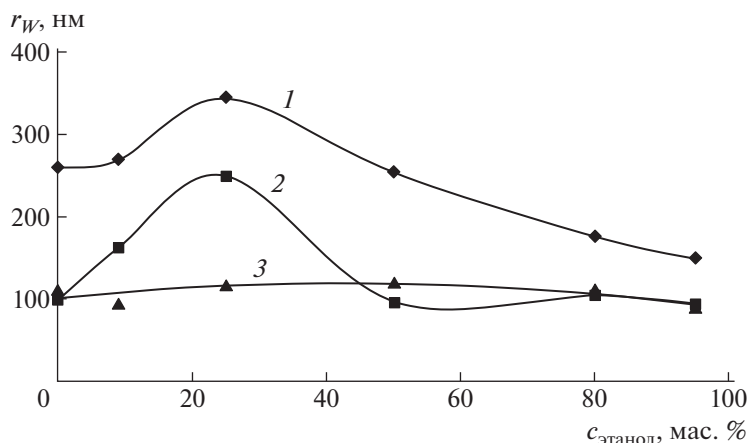


Рис. 7. Зависимость размера рассеивающих свет частиц r_w от концентрации этилового спирта в смешанном растворителе вода/этанол для растворов ГПЦ с концентрацией 12 (1), 6 (2) и 4% (3). $T = 293$ К.

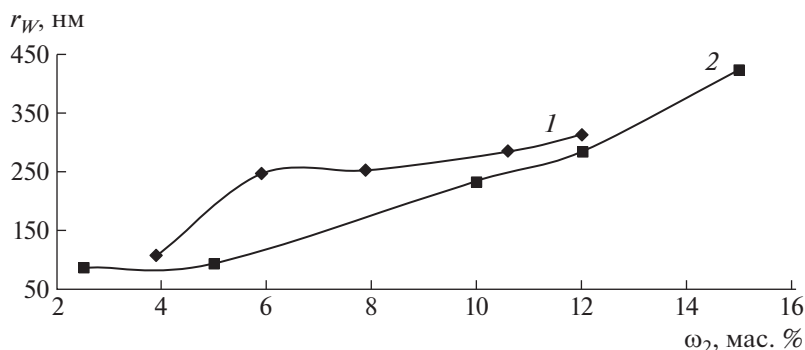


Рис. 8. Зависимость размера рассеивающих свет частиц от массовой доли ГПЦ в смешанном растворителе с содержанием этанола 25 об. % (1) и в воде (2).

обусловлено усилением межцепного взаимодействия. Зависимость размера ассоциатов от концентрации этанола описывается кривой с максимумом при содержании этанола 25 об. %. При добавлении этанола в воду его молекулы встраиваются в пустоты структуры воды, что приводит к уменьшению энтропии системы вода–этанол и к выделению тепла, т.е. ΔS и ΔH смешения спирта с водой отрицательны [36]. Минимальное значение ΔH отвечает концентрации этанола $c \approx 25$ об. %. Именно при такой концентрации спирта образуются гидраты $C_2H_5OH + 12H_2O$ [19]. Сильные взаимодействия молекул воды и этанола приводят к ухудшению взаимодействия смешанного растворителя с ГПЦ. В результате усиливаются взаимодействия между макромолекулами и увеличиваются размеры ассоциатов. При дальнейшем увеличении концентрации этанола происходит разрушение структуры смешанного растворителя: образуются линейные ассоциаты молекул спирта различной длины, окруженные молекулами воды, и энтропия системы вода–этанол увеличивается [36]. Это способствует усилению взаимодействия смешанного растворителя с ГПЦ и уменьшению размеров ассоциатов макромолекул.

Зависимость размера рассеивающих свет частиц от концентрации ГПЦ в растворе представлена на рис. 8. С увеличением концентрации ГПЦ в смешанном растворителе размер рассеивающих свет частиц растет, что обусловлено ассоциацией макромолекул. Аналогичная зависимость обнаружена и для растворов ГПЦ в смешанном растворителе с содержанием этанола 9 об. %. При содержании этанола 25 об. % наблюдается заметный рост размеров рассеивающих свет частиц, что обусловлено сильным взаимодействием молекул воды и этанола в смешанном растворителе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены структура и фазовые переходы при нагревании системы гидроксипропилцеллюлоза–смешанный растворитель вода/этанол. С увеличением содержания этанола в смешанном растворителе растворы ГПЦ расслаиваются при более высоких температурах. При содержании этанола более 50% фазовое разделение системы не наблюдается при нагревании до 400 К.

Измерена оптическая плотность и рассчитаны размеры рассеивающих свет частиц для растворов ГПЦ в воде и в смешанном растворителе в зависимости от концентрации полимера и от соотношения этанол : вода. С повышением концентрации полимера оптическая плотность и размеры частиц возрастают, что свидетельствует об ассоциации макромолекул. В растворах ГПЦ с концентрацией $\omega_2 = 0.04$ рассеивающие свет частицы состоят из двух–трех макромолекул, и размеры таких ассоциатов практически не меняются с увеличением содержания этанола в смешанном растворителе. При концентрации ГПЦ $\omega_2 = 0.06$ и 0.12 зависимость размера частиц от концентрации этанола описывается кривой с максимумом при содержании спирта 25 об. %, что обусловлено сильным взаимодействием молекул воды и спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
2. Michaelides A., Morgenstern K. // Nature Materials. 2007. Т. 6. P. 597.
3. Vshivkov S.A., Adamova L.V., Rusinova E.V., Safonov A.P., Dreval' V.E., Galyas A.G. // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 5. P. 578.
4. Hirai K., Baba Y., Kagamoto A., Fujishiro R. // Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn. 1972. V. 22. P. 75.
5. Newman S., Krigbaum W.R., Carpenter D.K. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 5. P. 648.
6. Werbowyj R.S., Gray D.G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1976. V. 34. P. 97.

7. *Furusawa K., Tagawa T.* // *Colloid Polym. Sci.* 1985. V. 263. P. 353.
8. *Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G.* // *Eur. Polym. J.* 2014. V. 59. № 3. P. 326.
9. *Kulichikhin V.G., Makarova V.V., Tolstykh M.Yu., Picken S.J., Mendes E.* // *Polymer Science. A.* 2011. V. 53. № 9. P. 748.
10. *Gray D.G.* // *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Symp.* 1983. V. 37. P. 179.
11. *Fisher H., Murray M., Keller A., Odell J.A.* // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. № 23. P. 4624.
12. *Furusawa K., Tagawa T.* // *Colloid Polym. Sci.* 1985. V. 263. P. 353.
13. *Guido S.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 13. P. 4530.
14. *Larez V.C., Crescenzi V., Ciferri A.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. P. 5280.
15. *Fortin S., Charlet G.* // *Macromolecules.* 1989. V. 22. № 5. № 8. P. 2286.
16. *Costas M., Patterson D.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1985. V. 81. № 10. P. 2381.
17. *Тагер А.А., Сафронов А.П., Березюк Е.А., Галаев И.Ю.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1991. Т. 32. № 8. С. 572.
18. *D'Angelo M., Onori G., Santucci A.* // *J. Chem. Phys.* 1994. P. 3107.
19. *Менделеев Д.* Исследование водных растворов по удельному весу. СПб.: Тип. В. Демакова. 1887. С. 381.
20. *Wakisaka A., Matsuura Kazuo* // *J. Mol. Liq.* 2006. V. 129. № 1. P. 25.
21. *Petong P., Pottel R., Kaatze U.* // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104. № 32. P. 7420.
22. *Takaizumi K., Wakabayashi T.* // *J. Solution Chem.* 1997. V. 26. P. 927.
23. *Шостка В.И., Шостка Н.В., Вершицкий В.И.* // V Международ. конференция и молодежная школа "Информационные технологии и нанотехноло-
гии" (ИТНТ-2019). Симферополь: Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 2019. С. 128.
24. *Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского, В.А. Рабиновича.* М.; Л.: Химия, 1966. Т. 1.
25. *Burger K.* *Solvation, Ionic and Complex Formation Reactions in Non-Aquous Solvents.* Budapest: Akademiai Kiado, 1983.
26. *Vshivkov S.A.* *Phase Transitions and Structure of Polymer Systems in External Fields.* Newcastle: Cambridge Scholars Publ., 2019.
27. *Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E.* *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification.* New York: Interscience, 1955.
28. *Heller W., Pangonis W.L.* // *J. Chem. Phys.* 1957. V. 26. № 3. P. 498.
29. *Heller W.* // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 40. № 9. P. 2700.
30. *Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И.* *Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем.* Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1977.
31. *Vshivkov S.A., Galyas A.G., Kutsenko L.I., Tyukova I.S., Terziyan T.V., Shepetun A.V.* // *Polymer Science A.* 2011. V. 53. № 1. P. 1.
32. *Van Krevelen D.W.* *Properties of Polymers Correlations with Chemical Structure.* London; New York: Elsevier, 1972.
33. *Лунатов Ю.С., Нестеров А.Е.* *Справочник по химии полимеров.* Киев: Наукова думка, 1971.
34. *Энциклопедия полимеров.* М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1–3.
35. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // *Химия древесины.* 1985. № 3. С. 9.
36. *Тагер А.А.* *Основы учения о растворах неэлектролитов.* Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1993.