

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1977

УДК 541.64:532.77:547.458.82

ИОН-МОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Тагер А. А., Лирова Б. И., Васянина Н. С.

Изучена вязкость и ИК-спектры 7%-ных растворов вторичного ацетата целлюлозы (АЦ) в ацетонитриле (АЦН), а также вязкость и ИК-спектры самого АЦН в присутствии перхлоратов Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, La. Спектроскопически показано образование комплексов между катионами солей и молекулами растворителя, а также с функциональными группами полимера, прочность которых возрастает с увеличением поляризующей способности катиона. Вязкость АЦН изменяется под влиянием перхлоратов в основном симбатно прочности образующихся комплексов. Исключение составляет ион Li^+ , координирующая способность которого меньше вследствие стерических факторов. Сложное изменение вязкости растворов АЦ в АЦН является следствием конкурирующего взаимодействия катионов с растворителем и полимером. Катионы Sr^{2+} , Ba^{2+} и особенно La^{3+} координируют группы, принадлежащие соседним макромолекулам, что приводит к образованию солевых мостиков, резкому ухудшению качества растворителя, возрастанию вязкости и фазовому разделению системы при определенной концентрации соли.

Несмотря на огромное число работ, посвященных влиянию неорганических солей на вязкость растворов полимеров, студнеобразование, всаливание и высаливание, общих закономерностей такого влияния не установлено. Это связано с тем, что каждый исследователь, варьируя соли, имеет дело, как правило, с одним полимером и с одним растворителем, а эффект влияния солей в значительной степени зависит от природы полимера и растворителя. Так, введение одних и тех же солей в растворы ацетата целлюлозы в ацетоне или водно-ацитоновой смеси изменяет вязкость по-разному [1]. Введение одних и тех же перхлоратов в растворы ПВС в воде или ДМСО вызывает прямо противоположное действие [2]. Это было объяснено сложным взаимодействием ионов с молекулами растворителя и группами макромолекул полимера, однако механизм этого взаимодействия в указанных работах не выясняли.

В данной работе была поставлена цель наряду с исследованием влияния солей на вязкость раствора ацетата целлюлозы (АЦ) изучить детально механизм взаимодействия ионов с растворителем и полимером, для чего был привлечен метод ИК-спектроскопии, плодотворность которого для исследования взаимодействия солей с молекулами низкомолекулярных веществ [3, 4] и полимеров [4, 5] была показана ранее.

В качестве растворителя был взят ацетонитрил (АЦН), поскольку он не имеет избирательного поглощения в области частот групп OH и $>\text{C}=\text{O}$ полимера. Это дает возможность изучать взаимодействие ионов не только с растворителем, но и с АЦ.

АЦН относится к донорным растворителям, но он обладает донорным числом $D_N \text{ sbs}_{\text{Cl}} = 14,1$, что ниже донорного числа воды и значительно ниже донорного числа ДМФ. Несмотря на это, он способен сильно сольватировать ионы металлов и акцепторные молекулы. Поэтому в нем растворяются и ионизируются многочисленные соединения, а его высокая диэлектри-

ческая проницаемость ($\varepsilon_{\text{АЦН}}=38,8$) способствует их значительной диссоциации [7].

Задача работы состояла в изучении влияния на вязкость растворителя и 7%-ного раствора АЦ перхлоратов Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, La и исследование ИК-спектров образующихся растворов.

Объектом исследования служил промышленный образец вторичного АЦ с вискозиметрической молекулярной массой $7,4 \cdot 10^4$ и ацетильным числом 54,3. Все соли, за исключением перхлоратов Ga, Sr и La, были промышленными продуктами. Перхлораты Ca, Sr и La синтезировали согласно [8, 9]. Перед употреблением растворитель и соли очищали и тщательно обезвоживали [8–11]. Степень обезвоживания контролировали спектроскопически. Приготовление растворов и заполнение кювет проводили в боксе, осушаемом антидроном.

Растворы готовили путем смешения точной навески соли с заданным объемом раствора АЦ в АЦН. Концентрация солей изменялась в пределах 0,001–0,69 моль/л.

Вязкость растворов измеряли при 25° с помощью вискозиметров Оствальда с диаметрами капилляров 0,34, 1,7 и 2,5 мм.

Спектры записывали на спектрофотометре UR-20 с призмами LiF и NaCl. Применили компенсационный метод съемки с использованием двух одинаковых кювет (измерительной и сравнения), толщины которых перед каждым опытом измеряли интерферометрически. Спектры тройной системы полимер – растворитель – соль сравнивали со спектрами бинарной системы соль – растворитель.

Термодинамическое качество растворителя. Из приведенных значений вторых вириальных коэффициентов A_2 , определенных с помощью метода светорассеяния [12] для растворов АЦ в трех растворителях, видно, что АЦН является плохим растворителем АЦ, и это имеет определенную связь с донорной способностью жидкостей.

Растворитель	АЦН	Ацетон	ДМФ
$A_2 \cdot 10^4, \text{ см}^3 \text{моль}^{-2}$	0,6	0,9	2,7
D_{NSbCl_5}	14,1	17,0	26,5

Влияние солей на вязкость АЦН и растворов в нем АЦ. Из рис. 1, а следует, что все добавленные соли вызывают повышение вязкости самого растворителя, что, несомненно, связано с природой катиона, так как анион не изменяется. Меньше всего вязкость АЦН повышается в присутствии одновалентных катионов, больше всего – в присутствии трехвалентного катиона La^{3+} . Двухвалентные катионы занимают промежуточное место. Наибольшее повышение вязкости АЦН вызывает катион Mg^{2+} , несмотря на меньший размер.

Из рис. 1, б видно, что вязкость растворов АЦ также изменяется при добавлении перхлоратов, и эти изменения зависят от природы катиона. Одновалентные катионы Li^+ и Na^+ при всех концентрациях вязкость растворов АЦ практически не изменяют. Двух- и трехвалентные ионы оказывают заметное действие, которое зависит от концентрации перхлоратов. Так, относительная вязкость раствора АЦ в присутствии перхлоратов Mg и Ca изменяется с их концентрацией экстремально, причем ион Ca^{2+} оказывает большее действие, чем ион Mg^{2+} . Катионы Sr^{2+} , Ba^{2+} и La^{3+} в области малых добавок вызывают резкое повышение вязкости раствора АЦ, однако дальнейшее измерение вязкости становится невозможным вследствие разделения растворов на две фазы. Фазовое разделение происходит при введении 0,12 моль/л $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ и 0,05 моль/л $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$.

Влияние солей на спектры АЦН и растворов АЦ. Из таблицы следует, что введение солей хлорной кислоты в АЦН приводит к появлению в спектре новых полос, смещенных относительно положения полосы $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ чистого АЦН в сторону больших частот. Их положение не зависит от концентрации соли в растворе, а интенсивность возрастает с ее увеличением. Согласно работам [3, 13], эти новые полосы свидетельствуют об образовании комплексов $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N} \dots \text{Me}^{+n}$. Присутствие перхлората аниона не оказывается на полосах поглощения АЦН, т. е. он не сольватируется этим растворителем, так же как и другими неводными растворителями [14, 15].

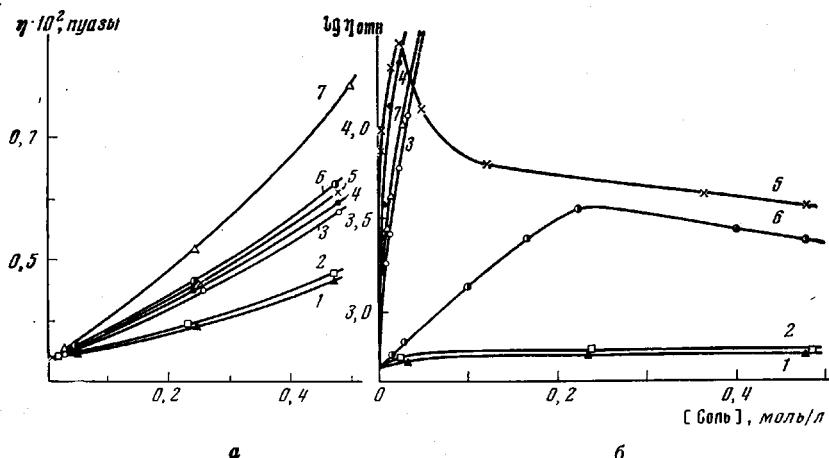


Рис. 1. Зависимость вязкости АЦН (а) и относительной вязкости 7%-ных растворов АЦ в АЦН (б) от концентрации соли в растворе
 1 — NaClO_4 ; 2 — LiClO_4 ; 3 — $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$; 4 — $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$; 5 — $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$; 6 — $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$
 7 — $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о взаимодействии катионов солей с нитрильной группой АЦН. Но они взаимодействуют и с функциональными группами полимера, что отчетливо видно из рис. 2 и таблицы.

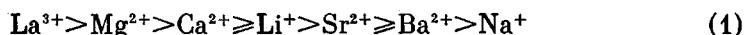
Влияние солей на спектры АЦ изучали по изменению полос поглощения валентных колебаний гидроксильной $\nu_{\text{ОН}}$ и карбонильной $\nu_{\text{C=O}}$ групп макромолекул. В спектре раствора АЦ в АЦН в области $\nu_{\text{ОН}}$ наблюдается полоса 3487 cm^{-1} (рис. 2, а—г, кривая 1), которая испытывает незначительное низкочастотное смещение при добавках NaClO_4 (рис. 2, б). Присутствие остальных перхлоратов приводит к уменьшению интенсивности этой полосы и к появлению новых полос поглощения, смещенных в сторону низких частот (рис. 2, а—г). Их интенсивность возрастает с увеличением концентрации соли. При этом наблюдаются также дискретные низкочастотные сдвиги исходной полосы $\nu_{\text{C=O}}$ при 1755 cm^{-1} (рис. 2, д—з). Эти

Влияние солей на полосы поглощения растворителя и растворов АЦ в ацетонитриле

Группа	$\nu_{\text{макс.}}, \text{cm}^{-1}$ (без соли)	$\nu_{\text{макс.}}, \text{cm}^{-1}$ (с солью)													
		NaClO_4		LiClO_4		$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$		$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$		$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$		$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$		$\text{La}(\text{ClO}_4)_3$	
		ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
C≡N	2255	2265	10	2277	22	2293	38	2276	21	2272	17	2266	11	2303	48
OH	3487	3477	10	3360	127	3310	177	3340	147	3370	117	3380	107	3295	192
C=O	1755	1753	2	1727	28	1713	42	1720	35	1729	26	1730	25	1695	60
Поляризующее действие катиона		1,0		2,2		3,6		1,8		1,4		1,0		2,8	

результаты свидетельствуют об образовании донорно-акцепторной связи с участием катиона металла и атома кислорода гидроксильных групп $\text{HO} \dots \text{Me}^{+n}$ [5, 16], а также образования комплексов $\text{C=O} \dots \text{Me}^{+n}$ [6, 17].

Величины смещений полос косвенно отражают прочность ион-молекулярной связи, и по величинам смещений полос $\nu_{\text{C≡N}}$, $\nu_{\text{ОН}}$ и $\nu_{\text{C=O}}$ (таблица) все изученные катионы могут быть расположены в следующий ряд:



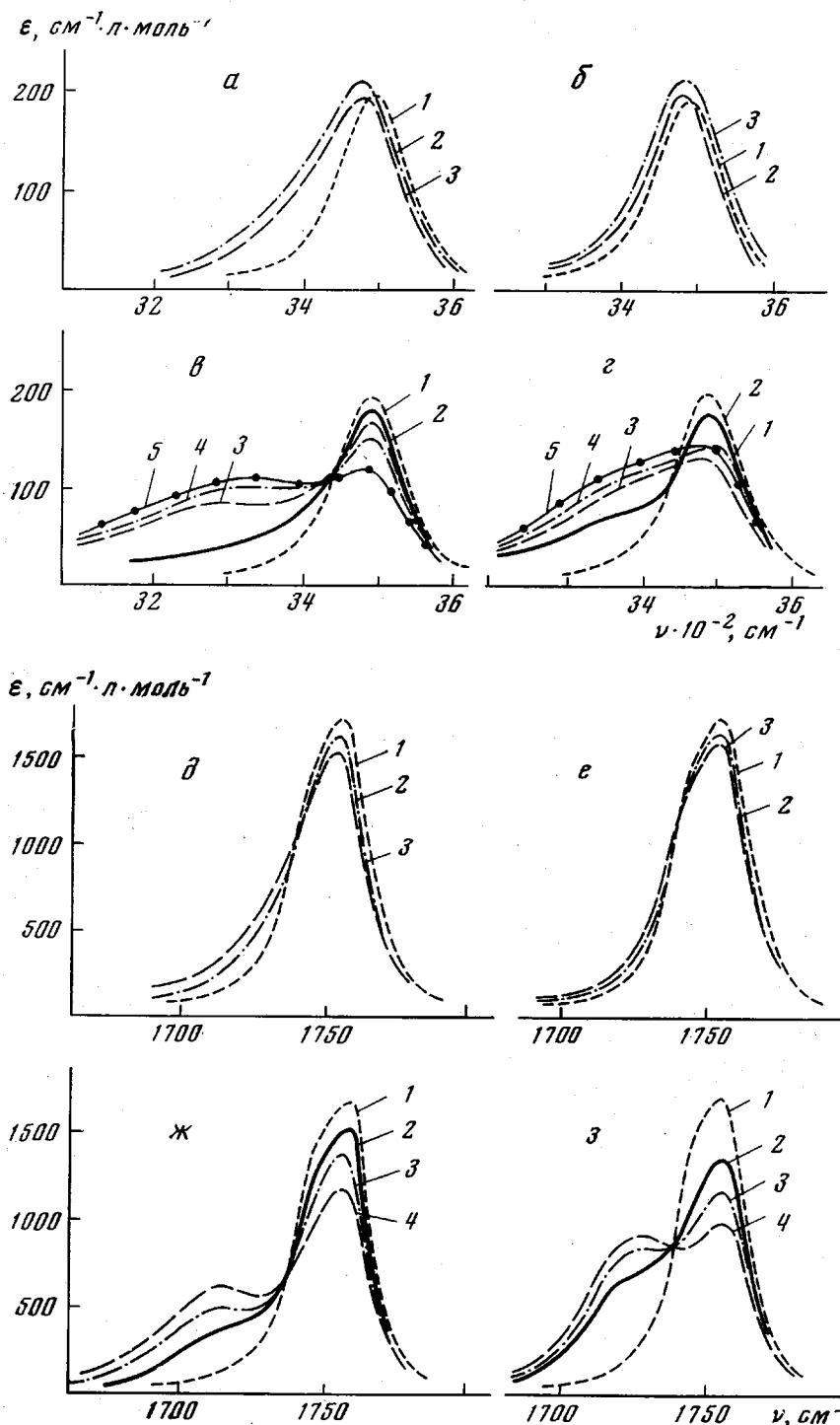


Рис. 2. Полосы $\nu_{\text{ОН}}$ (а—е) и $\nu_{\text{С=О}}$ (д—з) растворов АЦ в АЦН в присутствии LiClO_4 (а, д), NaClO_4 (б, е); $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (в, ж); $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ (г, з) $[\text{АЦ}] = 0,23 \text{ моль/л}$; [Соль], моль/л: 1 — 0; а, б, д, е: 2 — 0,46; 3 — 0,69; в, ж: 2 — 0,023; 3 — 0,23; 4 — 0,46; 5 — 0,69; г, з: 2 — 0,23; 3 — 0,46; 4 — 0,69

Следовательно, прочность возникающих комплексов возрастает с ростом валентности иона. В пределах катионов металлов одной валентности она тем больше, чем больше поляризующее действие катиона. Исключение в этом ряду составляет ион Li^+ .

Особый интерес представляют спектральные данные для растворов АЦ в АЦН с добавками перхлоратов Sr, Ba и La. Из рис. 3 видно, что при малых добавках $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, наряду с исходной полосой наблюдается полоса

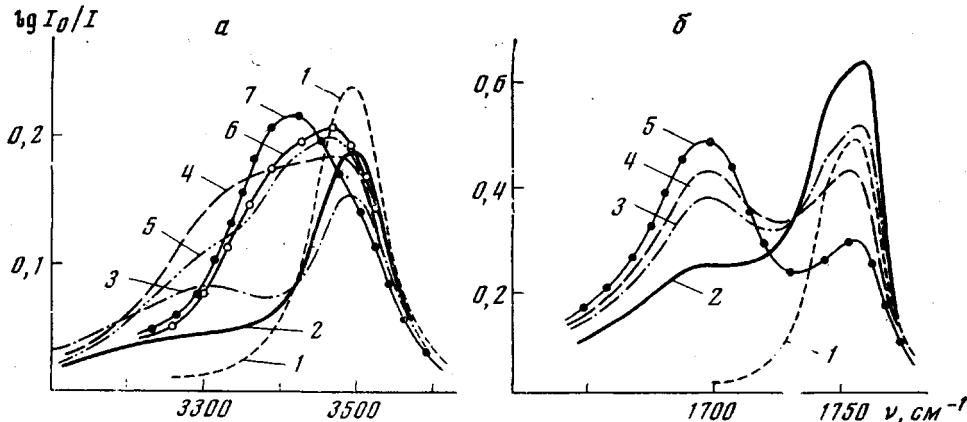


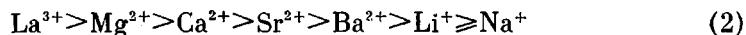
Рис. 3. Спектры растворов АЦ в АЦН с добавками $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ в области $\nu_{\text{ОН}}$ (а) и $\nu_{\text{C=O}}$ (б)

$[\text{АЦ}] = 0,23 \text{ моль/л}; [\text{Соли}], \text{ моль/л}: а - 1 - 0; 2 - 0,033; 3 - 0,046; 4 - 0,056; 5 - 0,077; 6 - 0,23; 7 - 0,46; б: 1 - 0; 2 - 0,056; 3 - 0,077; 4 - 0,11; 5 - 0,46$

3295 см^{-1} , отвечающая колебаниям OH-групп, связанных с катионом (кривые 2 и 3), т. е. комплексу $\text{HO} \dots \text{La}^{3+}$ (I). С увеличением концентрации соли интенсивность этой полосы уменьшается, и в спектре наблюдается дублетная полоса $\nu_{\text{ОН}}$ (кривые 5 и 6) с компонентами дублета 3487 и $\sim 3390 \text{ см}^{-1}$, выявляющиеся при графическом разделении спектра. Относительная интенсивность этих полос зависит от концентрации электролита. Чем выше концентрация соли, тем более интенсивной становится полоса 3390 см^{-1} . Эта полоса присутствует и в спектре высококонцентрированной полимерной фазы, образованной после разделения раствора. По-видимому, низкочастотный компонент дублета 3390 см^{-1} можно отнести к колебаниям комплексов $\text{HO} \dots \text{La}^{3+} \dots \text{OH}$ или $\text{HO} \dots \text{La}^{3+} \dots \text{O=C}$ (II), обладающих меньшей прочностью по сравнению с комплексом I.

Из этих данных можно сделать вывод, что в растворах АЦ при концентрациях $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, близких к фазовому разделению, а также в фазе, обогащенной полимером, возможно образование солевых мостиков (комpleksы II) спивающих гидроксильные или карбонильные группы различных цепей полимера. Как показывает анализ спектров в области $\nu_{\text{ОН}}$ и $\nu_{\text{C=O}}$, образование таких поперечных связей между макромолекулами происходит и в случае перхлоратов Sr и Ba.

Сопоставление спектральных данных с вязкостью растворов АЦ. Спектральные данные с очевидностью свидетельствуют о взаимодействии катионов солей с растворителем и полимером, и это должно сказываться на вязкости растворителя и раствора. Согласно существующим представлениям, структура неводных растворителей в присутствии неорганических солей может только упорядочиваться [18], что приводит к повышению вязкости. Рис. 1, а свидетельствует о том, что по эффекту упорядочения катионы могут быть расположены в ряд



Этот ряд почти полностью совпадает с рядом (1), характеризующим прочность донорно-акцепторной связи, возникающей между катионом и АЦН. Исключение составляет ион Li^+ . Это не случайно, так как при комплексообразовании наряду с прочностью связи играют роль стерические факторы. Их значение особенно велико, когда небольшие по размеру ионы координируют несколько заместителей [7]. Ион Li^+ очень мал, и из-за стерических соображений его координирующая способность меньше, чем этого можно было бы ожидать, исходя из прочности связи. Поэтому вязкость АЦН повышается в его присутствии примерно так же, как и в присутствии ионов Na^+ .

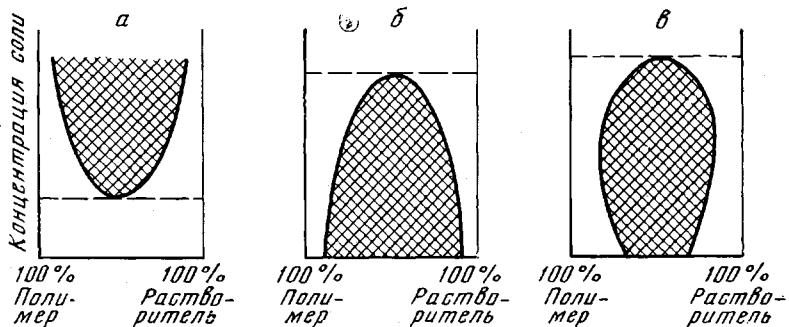


Рис. 4. Типы диаграмм состояния систем полимер – растворитель – соль (заштрихована область разделения на две фазы)

Упорядочение структуры растворителя равноценно понижению температуры [19], вследствие чего термодинамическое качество АЦН ухудшается при добавлении соли в ряду (2) от Na^+ к La^{3+} . Ухудшение качества растворителя всегда приводит к повышению вязкости растворов полярных полимеров [20, 21], в частности растворов АЦ [22]. Если бы ионы взаимодействовали только с растворителем, то вязкость раствора АЦ возрас- тала бы в том же порядке.

В действительности для растворов АЦ наблюдается более сложная картина, являющаяся следствием конкурирующего взаимодействия катионов с растворителем и полимером. Ионы Li^+ и Na^+ слабо взаимодействуют и с тем и с другим, поэтому в их присутствии вязкость раствора АЦ практически не изменяется. Ионы Mg^{2+} образуют более прочные связи, чем ионы Ca^{2+} с растворителем (таблица), и в их присутствии растворитель должен быть хуже, чем в присутствии ионов Ca^{2+} , что должно способствовать более высокой вязкости. Но ион Mg^{2+} взаимодействует сильнее и с функциональными группами полимера, что может вызывать ослабление межцепных связей и повышение растворимости АЦ. Это в свою очередь должно приводить к понижению вязкости раствора АЦ. По-видимому, второй эффект перекрывает первый, вследствие чего вязкость раствора АЦ в присутствии ионов Ca^{2+} выше, чем в присутствии ионов Mg^{2+} .

Экстремальная зависимость вязкости от концентрации иона также связана с конкурирующим взаимодействием ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} с растворителем и с полимером. В области малых концентраций соли, очевидно, превалирующую роль играет образование донорно-акцепторных связей катиона с растворителем, упорядочение его структуры и ухудшение качества, поэтому вязкость с увеличением количества соли повышается. В области больших концентраций этих солей начинает играть преобладающую роль комплексообразование катиона с функциональными группами полимера, что вызывает повышение его растворимости и понижение вязкости.

При достаточно большом размере иона (Sr^{2+} и Ba^{2+}) и большом заряде (La^{3+}) ионы способны координировать несколько функциональных групп, принадлежащих соседним цепям, вызывая образование поперечных соле-

вых мостиков, что резко ухудшает растворимость полимера и вызывает макрорасслаивание раствора — эффект высыпания.

Таким образом, спектральные исследования ион-молекулярных взаимодействий позволяют получить информацию о сложных взаимодействиях, наблюдающихся в растворах полимеров при добавлении к ним неорганических солей. Они показывают, что в соответствии с представлениями Блешинского [23] соль может вызывать ухудшение взаимной смешиваемости полимера с растворителем (рис. 4, а), улучшение (рис. 4, б), и что взаимная смешиваемость их с увеличением количества соли может сначала ухудшаться, а потом улучшаться (рис. 4, в). Это зависит от взаимодействия между всеми компонентами, в том числе от термодинамического качества растворителя. Так, например, добавление этих же солей к хорошему растворителю поливинилового спирта — ДМСО вызывает студнеобразование [2], т. е. микрорасслаивание. АЦН является плохим растворителем АЦ, его качество в присутствии Sr^{2+} , Ba^{2+} и La^{3+} настолько ухудшается, что наблюдается макрорасслаивание системы.

Авторы благодарят Е. А. Кабанову за измерение второго вириального коэффициента.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
14 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Тагер, B. E. Древаль, Ю. А. Сериков, T. B. Сураева, Высокомолек. соед., A18, 1889, 1976.
2. B. E. Древаль, A. A. Тагер, Н. С. Утюмова, Высокомолек. соед., A19, 1581, 1977.
3. И. С. Перельгин, Оптика и спектроскопия, 13, 360, 1962.
4. И. С. Поминов, Т. Е. Павлова, Ж. прикл. спектроскопии, 11, 277, 1969.
5. Б. И. Лирова, А. Л. Смолянский, А. А. Тагер, В. С. Блинов, Высокомолек. соед., A17, 731, 1975.
6. Б. И. Лирова, А. Л. Смолянский, В. С. Блинов, А. А. Тагер, Ж. прикл. спектроскопии, 21, 105, 1974.
7. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», 1971.
8. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Браузера, Изд-во иностр. лит., 1956.
9. И. Шумахер, Перхлораты. Свойства, производство и применение, Госхимиздат, 1963.
10. А. Вайсбергер, Э. Прокуэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
11. Ю. В. Калякин, И. И. Ангелов, Чистые химические вещества, «Химия», 1974.
12. А. А. Андреева, А. А. Тагер, И. С. Поминовых, О. Л. Замораева, Высокомолек. соед., A18, 286, 1976.
13. И. С. Поминов, В. И. Сержантова, Ж. прикл. спектроскопии, 12, 1971, 1970.
14. B. W. Makey, A. I. Popov, J. Amer. Chem. Soc., 91, 20, 1969.
15. J. E. Prue, P. J. Sherrington, Trans. Faraday Soc., 57, 1795, 1961.
16. Л. Я. Голышникова, В. А. Калякин, Ж. физ. химии, 44, 997, 1970.
17. А. З. Гаджиев, И. С. Поминов, Сб. Оптика и спектроскопия. Молекулярная спектроскопия, т. 3, «Наука», 1967, стр. 285.
18. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов, «Химия», 1976.
19. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд-во АН СССР, 1957.
20. А. А. Тагер, А. И. Суворова, В. Е. Древаль, Н. П. Гакова, С. П. Луцкая, Высокомолек. соед., A10, 2278, 1968.
21. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
22. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Г. О. Ботвинник, С. Б. Кенина, В. И. Новицкая, Л. К. Сидорова, Т. А. Усольцева, Высокомолек. соед., A14, 1381, 1972.
23. С. В. Блешинский, О всаливании и высыпывании веществ, Фрунзе, 1967.