

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СИСТЕМЫ ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА — ДИХЛОРЭТАН НА ВОЗНИКНОВЕНИЕ МЕЗОМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ХЛОПКА В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Мясоедова В. В., Адамова О. А., Крестов Г. А.

Исследование состояния целлюлозы в неводных растворах представляет интерес как с точки зрения разработки теоретических основ подбора эффективных неводных растворителей для целлюлозы, так и в связи с практической зависимостью этих систем. При этом особое значение приобретает нахождение систем, характеризующихся свойствами жидкокристаллического состояния, за счет высокой степени ориентации которого реализуются улучшенные качества регенерированного продукта.

Ранее [1, 2] было установлено, что переход целлюлозы в раствор трифторуксусной кислоты определяется достаточно сильным донорно-акцепторным взаимодействием между компонентами растворов. При этом найдено, что концентрированный раствор целлюлозы в трифторуксусной кислоте CF_3COOH изотропен; анизотропия имеет место лишь в процессе регенерации целлюлозы. Это связано с ориентационными эффектами при выделении ее из раствора в CF_3COOH .

В настоящей работе изучено влияние структурных особенностей смешанных растворителей на основе трифторуксусной кислоты CF_3COOH с добавками дихлорэтана $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ на состояние целлюлозы в неводном растворе.

Были получены концентрированные растворы целлюлозы хлопка (со степенью полимеризации 800) в смешанном растворителе $\text{CF}_3\text{COOH} - 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, содержащем 70 вес. % CF_3COOH . Выбор оптимального состава композиционной смеси сделан на основе структурных особенностей системы $\text{CF}_3\text{COOH} - 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, выявленных методами ИК-спектроскопии, вискозиметрии, денсиметрии при содержании 100, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 0 вес. % CF_3COOH в смесях с дихлорэтаном. Смешанные растворители готовили гравиметрически. Возникновение жидкокристаллического состояния фиксировали методом оптической поляризационной микроскопии с помощью микроскопа МИН-8. Явление молекулярной упорядоченности в неводных растворах эфиров целлюлозы установлено многими исследователями [3, 4], но число экспериментальных работ, направленных на выяснение влияния структурных особенностей растворителя, невелико, а для неводных растворов целлюлозы носит единичный характер [5]. Вероятно, структурные особенности неводного растворителя, приводящие к специфической сольватации гидроксильных групп целлюлозы, наряду с высокой персистентной жидкостью и асимметрией макромолекул целлюлозы благоприятствуют возникновению в изученной нами системе изотропного нематического жидкокристаллического состояния.

В связи с этим в работе изучен также процесс самоассоциации молекул CF_3COOH в дихлорэтано. Ранее [6, 7] в разбавленных растворах (10^{-4} моль/л) кислоты в неполярных «инертных» растворителях показана возможность димеризации карбоновых кислот. В спектрах индивидуальной CF_3COOH отмечено [8] преобладание мономерных форм по сравнению с димерными.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по ИК-спектрам смешанного растворителя $\text{CF}_3\text{COOH} - 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Анализ полос поглощения групп OH ($\nu=3300\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) и групп C=O ($\nu=1780\text{ см}^{-1}$) свидетельствует о том, что с уменьшением концентрации CF_3COOH в смесях с $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ от 100 до 70 вес. % усиливается процесс самоассоциации CF_3COOH с образованием димеров циклической формы. Об этом свидетельствует увеличение интегральной интенсивности и полуширины полос $\nu=1780\text{ см}^{-1}$ и $\nu=3200\text{--}3150\text{ см}^{-1}$. Дальнейшее увеличение концентрации дихлорэтана сдвигает динамическое равновесие от циклической к линейной форме из-за усиления сольватации ассоциатов трифторуксусной кислоты дихлорэтаном.

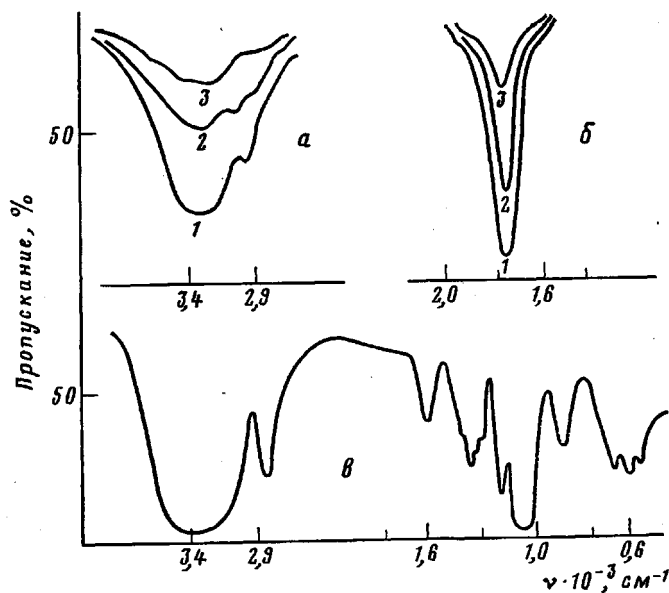


Рис. 1. ИК-спектры композиционного растворителя $\text{CF}_3\text{COOH} - 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ при содержании CF_3COOH 70 (1), 80 (2) и 60 вес.% (3) в областях поглощения валентных колебаний групп OH (а) и $\text{C}=\text{O}$ (б), а также ИК-спектр целлюлозы, регенерированной из 8%-ного раствора в смеси $\text{CF}_3\text{COOH} - 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (в)

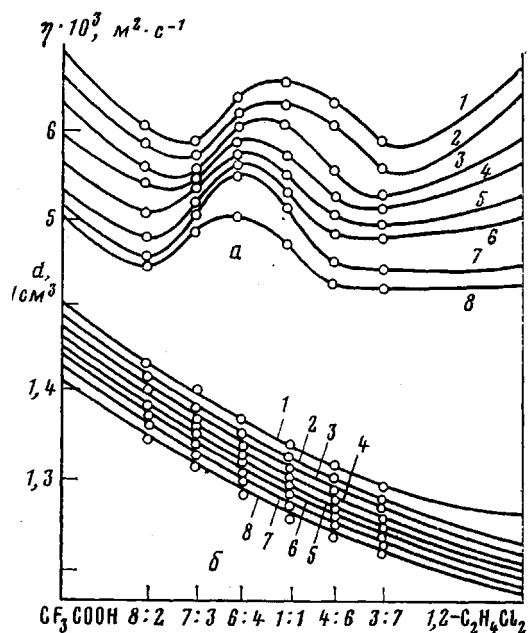


Рис. 2. Зависимость вязкости (а) и плотности (б) смешанного растворителя $\text{CF}_3\text{COOH} - 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ от состава при 288 (1), 293 (2), 298 (3), 303 (4), 308 (5), 313 (6), 318 (7) и 323 К (8)

На рис. 2 представлены данные по вязкости η и плотности d системы $\text{CF}_3\text{COOH} - 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ при 288–323 К. Прохождение кривой $\eta=f(c)$ при всех температурах через минимум (при 70 вес.% CF_3COOH) подтверждает предположение о возможности димеризации. А значительный рост вязкости (при переходе от 70 до ~50 вес.% CF_3COOH) свидетельствует об усилении сольватации ассоциатов CF_3COOH дихлорэтаном.

Приведенные данные по вязкости в совокупности с ИК-спектрами позволяют утверждать, что состав, содержащий 70 вес. % CF_3COOH в смеси с дихлорэтаном, проявляет особые свойства, определяющиеся структурными особенностями системы. Следует отметить, что димеры CF_3COOH являются более сильной кислотой по сравнению с мономером [9]. Этот факт благоприятствует усилению растворимости целлюлозы от 6,5 вес. % в CF_3COOH до 20 вес. % в смесях $\text{CF}_3\text{COOH} - 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ при весовом соотношении 7 : 3.

ИК-спектры целлюлозы, регенерированной из ее раствора в $\text{CF}_3\text{COOH} - 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, свидетельствуют об отсутствии модификации и окислительной деструкции образца (рис. 1, в).

Таким образом, обнаружено появление лиотропного жидкокристаллического состояния целлюлозы в смесях $\text{CF}_3\text{COOH} - 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, которое обусловлено своеобразием взаимодействия макромолекул целлюлозы с неводным растворителем и структурными особенностями последнего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филипп Б., Шляйгер К. III Междунар. симп. по хим. волокнам. — Калинин, 1981, с. 260 (Препринт/ВНИИСВ).
2. Адамова О. А., Мясоедова В. В., Крестов Г. А. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1982, т. 25, № 7, с. 908.
3. Цветков В. Н., Штенникова И. Н. В кн.: Тез. докл. I Всес. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Суздаль: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 7.
4. Папков С. П. В кн.: Тез. докл. I Всес. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Суздаль: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 8.
5. Patel D. L., Gilbert R. D. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 8, p. 1231.
6. Перельгин И. С. Термодинамика и строение растворов, 1976, № 3, с. 83.
7. Kirszenbaum M., Corset J., Josien M. L. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, № 9, p. 1327.
8. Адамова О. А., Мясоедова В. В., Крестов Г. А. В кн.: Тез. докл. II Всес. совещ. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново: Ивановский хим.-технол. ин-т, 1981, с. 62.
9. Milne J. B. The Chemistry of Nonaqueous Solvents VB/Ed. Lagowski J. J. N. Y.: Acad. Press, 1978.

Институт химии неводных
растворов АН СССР

Поступила в редакцию
19.III.1983

УДК 541.64:539.2

О СТРОЕНИИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Минкин В. С., Зыкова В. В., Аверко-Антонович Л. А.,
Кирпичников П. А., Суханов П. П.

Известно [1, 2], что плотность разветвленности полисульфидных олигомеров (ПСО) определяет кинетические закономерности их отверждения и густоту образующейся вулканизационной сетки, а распределение разветвлений по цепи полимера — регулярность этой сетки.

Поэтому разветвленность и среднечисленная функциональность ПСО оказывают большое влияние на формирование полимерной сетки в процессе отверждения олигомера и определяют основные физико-механические свойства вулканизатов [3, 4].

Для получения разветвленных полисульфидных олигомеров на стадии их синтеза вводят различное количество разветвляющего агента — 1,2,3-трихлорпропана (ТХП), обычно 0,5—2,0 мол. % [1], который полностью принимает участие во взаимодействии с полисульфидом натрия и статистически распределяется, образуя длинноцепочечные разветвления [2, 3].