

УДК 541.64:547.458.82

ОБ ОЦЕНКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРАТОВ N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДА С ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Белоусов Ю. Я., Папков С. П.

Спектротурбидиметрическим методом определены температуры превращения затвердевающих систем целлюлоза – гидраты N-метилморфолин-N-оксида в текучие растворы при изменении концентрации полимера от 3 до 15%. Используя полученные данные и соотношение Флори – Хаггинса по депрессии температуры плавления для систем полимер – растворитель, оценили параметр взаимодействия χ целлюлоза – гидраты N-метилморфолин-N-оксида. На основании найденных в данной работе и опубликованных ранее в литературе резко аномальных значений χ высказано соображение, что оценка χ по соотношению Флори – Хаггинса для системы целлюлоза – гидраты N-метилморфолин-N-оксида является некорректной вследствие сильного взаимодействия полимер – растворитель и особенностей системы в твердом состоянии.

Поиск путей получения целлюлозных волокон без применения сероуглерода приобрел в последние годы большую актуальность особенно из-за остроты проблемы охраны окружающей среды. В связи с этим привлекает повышенное внимание система целлюлоза – гидраты N-метилморфолин-N-оксида (ГММО). Целлюлоза растворяется в ГММО с образованием концентрированных растворов [1]. Из этих растворов уже сейчас могут быть получены целлюлозные волокна [2], хотя многие вопросы их получения нуждаются в дальнейших разработках.

Одновременно с практическими изысканиями проводят исследования системы целлюлоза – N-метилморфолин-N-оксид (ММО) и целлюлоза – ГММО в различных научных аспектах. При этом существенный интерес вызывает вопрос о характере и природе взаимодействий ММО и ГММО с целлюлозой, обеспечивающих растворение довольно трудно растворимой целлюлозы.

Согласно данным работы [3], растворы целлюлозы в ММО и ГММО следует относить к истинным, образующимся вследствие обычной сольватации. Растворы получаются при повышенных температурах, когда сам растворитель (при комнатных температурах кристаллический) переходит в жидкое состояние. При охлаждении растворы затвердевают, превращаясь в закристаллизованные системы. Процессу растворения, как можно полагать, способствует в значительной мере образование соединения включения между целлюлозой и ГММО [4]. Соединение включения возникает на начальной стадии растворения, т. е. при набухании. Молекулы ГММО, проникая в кристаллическую решетку целлюлозы, разрушают межмолекулярные водородные связи и вызывают изменение межплоскостного расстояния 101 целлюлозы I. Согласно рентгенографическим данным, изменение d_{101} достигает 12,4 Å, что связано с включением в ячейку целлюлозы двух гидратированных молекул ММО. Образование соединения включения решеточного типа является по существу первым актом сольватации.

Упомянутые сведения относительно растворения целлюлозы в ГММО позволяют составить некоторые, но безусловно неполные представления о взаимодействиях целлюлозы с ГММО. Характер взаимодействия полимер – растворитель может раскрываться не только непосредственно в процессе растворения, но также и при различных превращениях самих

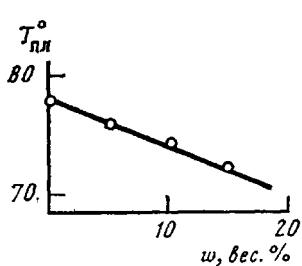


Рис. 1

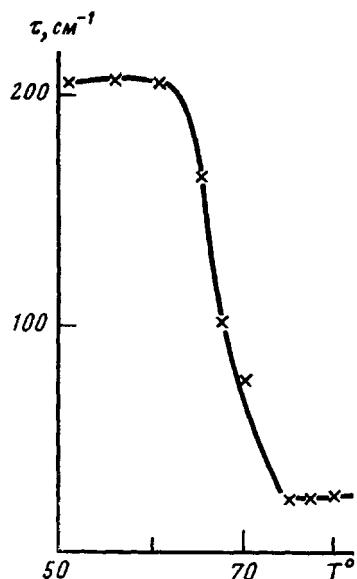


Рис. 3

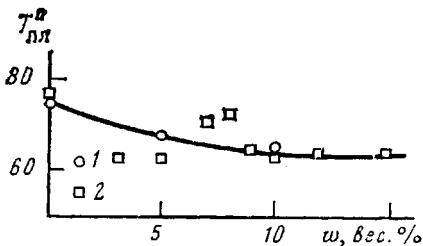


Рис. 1. Зависимость температуры плавления системы целлюлоза – ГММО (13,3 вес.% воды) от концентрации целлюлозы

Рис. 2. Изменение интегральной мутности τ с температурой для системы целлюлоза – ГММО (13–15 вес.% воды) при 15% целлюлозы

Рис. 3. Зависимость температуры плавления системы целлюлоза – ГММО (13–15 вес.% воды) от концентрации целлюлозы по данным настоящей работы (1) и работы [5] (2)

растворов. С этой точки зрения интересны данные о фрагментах фазовой диаграммы системы целлюлоза – ММО – вода [5]. Особое внимание обращает на себя характер зависимости температуры перехода раствор – затвердевшая система от концентрации целлюлозы. Эта зависимость, полученная методом ДСК, воспроизведена на рис. 1 [5]. Как видно, температура перехода системы целлюлоза – моногидрат ММО (13,3% воды) понижается на 2–6° с ростом концентрации целлюлозы от 5 до 15%.

Такое понижение температуры перехода с концентрацией в работе [5] рассматривается как свидетельство сильного взаимодействия целлюлозы с ГММО. Применив для оценки этого взаимодействия соотношение Флори – Хаггинса по депрессии температуры плавления, авторы нашли, что константа χ , являющаяся количественной мерой взаимодействия полимер – растворитель, имеет значение –3. Очень сильное понижение температуры перехода затвердевшая система – раствор (расплав) при повышении концентрации полимера и соответственно очень высокое отрицательное значение χ несколько необычны. Как правило, отрицательные значения χ для различных полимерных систем не превышают или незначительно превышают –1. Причины необычно высокого отрицательного значения χ для целлюлозы в ГММО остаются не совсем понятными. Учитывая это, а также теоретическую и практическую важность вопроса о характере взаимодействий целлюлозы с ГММО, представляется целесообразным дальнейшее изучение процессов растворения, а также превращений затвердевших систем целлюлоза – ГММО.

Настоящая работа посвящена результатам изучения зависимости температур превращения затвердевших систем целлюлоза – ГММО в текучие растворы от концентрации целлюлозы спектротурбидиметрическим методом.

Исследовали 3–15%-ные растворы целлюлозы (степень полимеризации ~450) в гидратах ММО (содержание воды 13–15%). Все растворы при комнатной температуре представляли собой затвердевшие системы, при повышенных температурах они становились текучими, т. е. плавились. Температуру плавления раствора опре-

деляли, измеряя равновесную интегральную мутность тонкого слоя затвердевшей системы на приборе ФЭК-56 с обогреваемыми кюветами в зависимости от температуры. Перед определением интегральной мутности при заданной температуре систему целлюлоза – ГММО выдерживали в течение 15 мин. Это время, найденное экспериментально, обеспечивает постоянство значения интегральной мутности. Интегральная мутность, как было установлено ранее для затвердевших вследствие образования кристаллосольватов систем полимер – растворитель, резко снижается при температуре плавления [6]. В соответствии с этим из зависимости интегральной мутности от температуры для затвердевших растворов целлюлозы в ГММО находили их температуры плавления.

Для примера на рис. 2 приведена кривая изменения интегральной мутности с температурой для 15%-ного раствора целлюлозы в ГММО. Согласно данным рис. 2, $T_{пл}$ в данном случае составляет 65° . Подобные кривые были получены и для растворов других концентраций. Найденные по этим кривым температуры плавления (среднее значение из 2–4 определений) в зависимости от концентрации растворов представлены на рис. 3. Видно, что температуры плавления затвердевших растворов существенно снижаются по сравнению с $T_{пл}$ растворителя; понижение может составлять 6 – 13° при повышении концентрации целлюлозы от 3 до 15%. Эти данные по сути аналогичны результатам рис. 1. Более того, температуры плавления системы целлюлоза – ГММО (17 вес.% воды), определенные с помощью ДСК в работе [5], укладываются практически на кривую рис. 3. Более значительное понижение температур плавления, наблюдающееся на рис. 3 по сравнению с рис. 1, обусловлено большим содержанием воды в исследуемых образцах.

Таким образом, два независимых метода выявляют факт значительно-го понижения температуры плавления растворов целлюлозы в ГММО в интервале концентраций 3–15 вес.% по сравнению с самим раствори-телем.

Используя данные рис. 3 и соотношение, выведенное Флори и Хаггинсом,

$$\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^0} = -\frac{R}{\Delta H_1} [\ln \varphi_1 - \varphi_1 + 1 + \chi(1 - \varphi_1)^2]$$

($T_{пл}$ – температура плавления системы при концентрации φ_1 ; $T_{пл}^0$ – температура плавления растворителя; R – газовая постоянная; ΔH_1 – энタルпия плавления растворителя; φ_1 – концентрация растворителя в объемных долях; χ – константа взаимодействия полимер – растворитель) можно оценить значение χ точно таким же образом, как это делалось по данным рис. 1. При такой оценке χ имеет изменяющиеся с концентрацией полимера отрицательные значения (-20 и ниже) в интервале $\varphi_1=0,96$ – $0,88$ (значение ΔH_1 взято из работы [5]). Такие значения χ предста-вляются резко аномальными. В этой связи целесообразно обратить внимание на некоторые литературные сведения относительно χ для растворов полимеров.

Из литературы известно, что определение χ по соотношениям, бази-рующимся на решеточной теории Флори и Хаггинаса, приводит к положительным и невысоким значениям ($<0,5$), не зависящим от концентрации полимера для неполярных систем, и к отрицательным, зависящим от концентрации значениям для полярных систем [7]. Для некоторых систем полимер – растворитель, в частности для растворов нитрата целлюлозы в ацетоне, наблюдалось изменение χ с концентрацией (объемная доля по-лимера 0,051–0,283) от положительных значений (0,2) до отрицательных ($-0,93$). Аналогичная картина выявлена и для нитрата целлюлозы в метилацетате. Отрицательные значения χ , как показано в работе [7], связаны непосредственно с появлением отрицательной энтропийной со-ставляющей χ_s . Зависимость χ от концентрации объясняется в основном изменением степени сольватации с составом раствора. В таких случаях для получения корректных результатов требуются уже определенные ви-доизменения соотношений решеточной теории.

Исходя из отмеченного, значение $\chi=-3$ и тем более полученные в данной работе аномально высокие отрицательные значения χ можно рас-

сматривать как следствие того, что использование соотношения Флори — Хаггинса по депрессии температуры плавления для системы целлюлоза — ГММО также недостаточно корректно. Некорректность, вероятно, обусловлена прежде всего тем, что в целом решеточная теория Флори — Хаггинса, разработанная для неполярных гибкоцепных полимеров, становится очень приближенной в случае полярных полимеров с повышенной жесткостью цепей, способных к сильным взаимодействиям с растворителем. К таким полярным полимерам, несомненно, относится целлюлоза. Кроме того, дополнительные осложнения в случае системы целлюлоза — ГММО могут быть обусловлены особенностями ее твердого состояния. На существование таких особенностей указывает упоминавшийся выше факт образования соединения включения между целлюлозой и ГММО. Однако этим, по-видимому, не исчерпывается специфика твердого состояния системы целлюлоза — ГММО, и оно заслуживает дальнейшего подробного исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Chanzy H., Dude M., Marchessault R. H.* Polymer Letters, 1979, v. 17, p. 219.
2. *Белоусов Ю. Я., Васильева Н. В., Платонов В. А., Кулличихин В. Г., Петровавловский Г. А., Папков С. П.* Хим. волокна, 1983, № 1, с. 32.
3. *Mancier D., Vincendon M.* Bull. Soc. chim. France, 1981, p. 2, № 7—8, 319.
4. *Иовлева М. М., Гойхман А. Ш., Бандурян С. И., Папков С. П.* Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 11, с. 803.
5. *Chanzy H., Nawrot S., Peguy A., Smith P., Chevalier J. J.* Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 10, p. 1909.
6. *Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1867.
7. *Moore W. R., Shuttleworth R. J.* Polymer Sci. A-1, 1963, v. 1, № 2, p. 733.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
20.VII.1984

ON EVALUATION OF INTERACTIONS OF N-METHYLMORPHOLINE-N-OXIDE HYDRATES WITH CELLULOSE

Iovleva M. M., Smirnova V. N., Belousov Yu. Ya., Papkov S. P.

Summary

The temperatures of transformation of hardening cellulose — N-methylmorpholine-N-oxide hydrates systems into the fluid solutions when changing of the polymer concentration from 3 to 15% have been determined by spectroturbidimetric method. From these data and Flory-Huggins expression for depression of the melting point of the polymer-solvent systems the χ parameter was evaluated. Sharply anomalous χ values obtained experimentally and published earlier permitted to conclude that the evaluation of χ from the Flory-Huggins expression for this system was noncorrect because of the strong polymer — solvent interaction and features of the system in the solid state.