

УДК 541.64:536.7:547.458

## СХЕМАТИЧЕСКАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ ЦЕЛЛЮЛОЗА — МОНОГИДРАТ N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДА

**Иовлева М. М.**

Рассмотрены накопленные к настоящему времени экспериментальные данные о свойствах и особенностях поведения системы целлюлоза — моногидрат N-метилморфолин-N-оксида, содержащие информацию о фазовых переходах. На основании совокупности рассмотренных данных об образовании кристаллического комплекса (соединения включения) целлюлозы с растворителем, концентрационной зависимости температуры плавления затвердевающих растворов целлюлозы и их морфологии предложена схематическая фазовая диаграмма эвтектического типа.

Построение фрагментов и тем более полных фазовых диаграмм систем полимер — растворитель сопряжено, как правило, с большими трудностями, так как не существует для этого ни общего универсального подхода, ни какого-либо единого эффективного метода. Кроме того, достижение равновесных состояний в полимерных системах, особенно с высоким содержанием полимера, не всегда удается осуществить за время проведения эксперимента. Поэтому в большинстве случаев приходится ограничиваться лишь некоторыми сведениями об отдельных фазовых переходах в узких интервалах концентраций и температур. Однако по мере накопления отдельных сведений, получаемых разными методами для различных диапазонов концентраций и температур, иногда создается возможность построения достаточно полной хотя бы схематической фазовой диаграммы для конкретной системы полимер — растворитель.

Так, благодаря исследованиям с помощью комплекса физико-химических методов удалось получить одну из сложнейших фазовых диаграмм для ароматических полиамидов типа поли-*n*-фенилентерефталамида, когда растворителем служила серная кислота. При этом использованы относящиеся к широким интервалам температур и концентраций данные поляризационной оптической и электронной микроскопии, реологии, рентгеновской и электронной дифракции, спектротурбидиметрии и некоторых других методов. Построенная вначале схематически [1] диаграмма позднее была подтверждена результатами подробного экспериментального анализа фазовых равновесий в системе полиамид — серная кислота в достаточно широких интервалах температур и концентраций [2].

В настоящее время достаточно актуальным является построение фазовой диаграммы системы целлюлоза — N-метилморфолин-N-оксид (ММО). ММО и его гидраты являются одними из немногих прямых растворителей целлюлозы. Они предназначаются для разработки нетрадиционных способов получения гидратцеллюлозных волокон и пленок без применения высокотоксичного сероуглерода.

Системы целлюлоза — ММО и особенно целлюлоза — моногидрат ММО (МГММО) изучаются в последние годы многими исследователями в самых различных аспектах. В частности, получены фазовые диаграммы для самого растворителя — гидратов ММО [3], а также небольшой фрагмент фазовой диаграммы с участием целлюлозы в виде кривой зависимости температур перехода жидкый раствор — затвердевшая система [4, 5]. Этот участок фазовой диаграммы охватывает концентрации до 15 вес.% целлюлозы и температуры от комнатных до 80°.

В настоящей работе предпринята попытка построить схематическую фазовую диаграмму целлюлозы, растворяемой в МГММО, в более широкой области концентраций в координатах состав — температура. Для этого привлекаются и анализируются экспериментальные данные и отдельные фактические сведения, опубликованные в литературе, косвенно или непосредственно характеризующие отдельные переходы и участки фазовой диаграммы.

Для выяснения характера фазовой диаграммы целлюлозы — МГММО существенное значение имеют прежде всего результаты, свидетельствующие об образовании кристаллического комплекса (соединения включения), состоящего из целлюлозы и растворителя [6]. Образование комплекса обнаруживается рентгенодифракционным методом [7]. Дифракционная кривая целлюлозы, набухшей в МГММО, характеризуется значительными изменениями в области интерференции 101 целлюлозы I (при  $2\theta \approx 14,5^\circ$ ). Эта интерференция или резко ослабляется, вырождаясь в слабо выраженное плечо, или даже полностью исчезает. Кроме того, изменяется соотношение интенсивностей между интерференциями, искажается профиль интерференций, а также появляется новый дискретный максимум в области  $2\theta \approx 5^\circ$ . Оценка периода решетки для максимума дает значение  $d_{101} = 18,4 \text{ \AA}$  (или  $16,9 \text{ \AA}$  в зависимости от концентрации МГММО в растворе, используемом для набухания). Зная это значение и  $d_{101} = 6,0 \text{ \AA}$  целлюлозы I, можно оценить приращение межслоевого расстояния вследствие включения в него молекул растворителя, т. е. ММО и воды. Приращение составляет  $11-12,4 \text{ \AA}$ , что допускает включение в межслоевое пространство двух молекул ММО и некоторого числа молекул воды. Стехиометрическая формула комплекса может быть записана как  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Несмотря на то что точно не определено число молекул воды, включающихся в решетку целлюлозы I, можно ориентировочно оценить содержание целлюлозы в комплексе как 40–50 вес.%.

Очевидно, что сам факт образования и оценочные данные о составе кристаллического комплекса целлюлоза — МГММО следует принять во внимание при построении фазовой диаграммы. Тогда возникает основание для нахождения максимума при 40–50 вес.% целлюлозы в координатах состав — температура.

Для выяснения положения этого максимума по оси ординат необходимо знать температуру плавления комплекса целлюлоза — МГММО. В связи с этим были специально приготовлены образцы комплекса целлюлоза — МГММО, а затем они были подвергнуты нагреванию в запаянных капиллярах<sup>1</sup>. Эти опыты показали, что при нагревании до  $60-70^\circ$  препарат становится коричневым, но не плавится вплоть до  $100-120^\circ$ . Такие наблюдения позволяют предполагать, что комплекс целлюлоза — МГММО с содержанием целлюлозы 40–50% разлагается при нагревании. Вследствие такого характера комплекса максимум в плоскости фазовой диаграммы следует обозначать как скрытый.

Несмотря на невозможность осуществить плавление комплекса, можно все-таки высказать некоторое предположение о месте максимума по оси температуры, базируясь не только на результатах наблюдения за комплексом при нагревании, но и на изученной зависимости температур перехода в затвердевшей системе целлюлоза — МГММО — жидкий раствор, т. е. температур плавления. Эта зависимость получена двумя методами и при различном содержании воды [4, 5]. Зависимость, соответствующая содержанию воды в моногидрате, воспроизведена из работы [4] на рис. 1 в виде точек. Видно, что с ростом концентрации целлюлозы в МГММО от 5 до 15%  $T_{\text{пп}}$  понижается на  $2-6^\circ$  по сравнению с самим растворителем. Если принять, что практически линейный характер изменения  $T_{\text{пп}}$  с концентрацией сохраняется и в более широкой области концентраций, то можно экстраполяцией (штриховая линия на рис. 1) получить  $T_{\text{пп}}$  при содержании целлюлозы 40–50%, находящуюся в области  $60^\circ$ . Эту температуру можно оценить как гипотетическую  $T_{\text{пп}}$  кристаллического ком-

<sup>1</sup> Эксперименты выполнены Н. А. Ивановой.

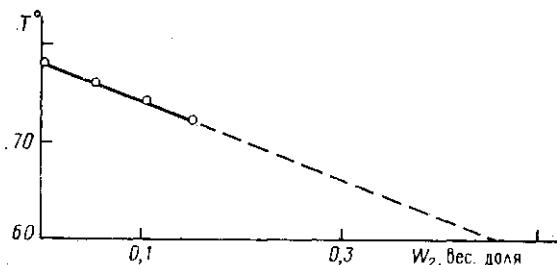


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость температуры плавления смеси от содержания целлюлозы в растворе МГММО

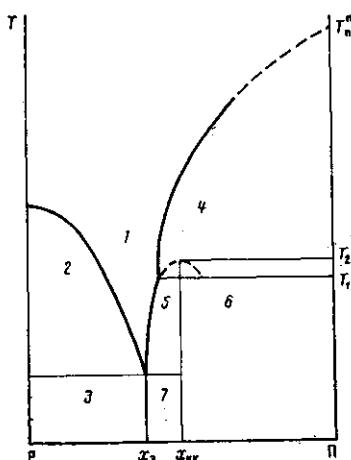


Рис. 2

Рис. 2. Схематическая фазовая диаграмма системы целлюлоза – МГММО, включающей жидкие растворы целлюлозы в МГММО (1), твердые системы из МГММО и растворов целлюлозы (2), твердый МГММО и эвтектику (3), целлюлозу и ее растворы в МГММО (4), кристаллический комплекс целлюлозы с МГММО и растворы целлюлозы (5), кристаллический комплекс и целлюлозу (6), кристаллический комплекс и эвтектику (7). Составы эвтектики и кристаллического комплекса целлюлозы с МГММО обозначены соответственно  $x_3$  и  $x_{kk}$ ;  $T_1$  и  $T_2$  – температуры разложения и плавления кристаллического комплекса;  $T_{pl}''$  – гипотетическая температура плавления целлюлозы

лекса целлюлоза – МГММО и в соответствии с этим обозначать высоту скрытого максимума по оси ординат на уровне 60–70°.

Однако реально, по-видимому, линейный ход зависимости  $T_{pl}$  от концентрации в рассматриваемой системе не имеет места в широком интервале концентраций из-за образования эвтектической смеси кристаллического комплекса целлюлоза – МГММО с кристаллизующимся растворителем МГММО. На этом следует остановиться особо.

Эвтектические смеси полимер – растворитель отчетливо наблюдаются для немногих систем. Часто они не реализуются вследствие того, что не выполняется одно из необходимых для этого условий: необходимость близости температур плавления компонентов. Для многих систем полимер – растворитель температуры плавления компонентов столь значительно различаются, что состав эвтектики оказывается «прижатым» к оси ординат и практически эвтектика вырождается. По этой причине, вероятно, трудно ожидать образования эвтектики и самой целлюлозой с МГММО. Ситуация изменяется в случае образования кристаллического комплекса целлюлоза – МГММО, так как различие температур плавления компонентов должно уменьшиться.

Исходя из гипотетической температуры плавления комплекса целлюлоза – МГММО порядка 60–70° ( $T_{pl}$  моногидрата 78°) и опубликованного значения изменения энталпии при плавлении растворителя  $\Delta H_1 = -24,7 \cdot 10^3$  Дж/моль [4], можно по известному для эвтектических смесей соотношению [8] оценить содержание растворителя в эвтектике

$$\varphi_{1E} = \exp \left[ \frac{\Delta H_1}{R} \left( \frac{1}{T_{m1}^\circ} - \frac{1}{T_{m2}^\circ} \right) - 1 \right]$$

Здесь  $\varphi_{1E}$  – концентрация (в объемных долях) растворителя в эвтектической смеси,  $T_{m1}^\circ$  – температура плавления растворителя,  $T_{m2}^\circ$  – температура плавления полимерного компонента,  $\Delta H_1$  – изменение энталпии растворителя при плавлении,  $R$  – газовая постоянная. Из этого соотноше-

ния получается  $\varphi_{1E}=0,23$ . С учетом значения  $\varphi_{1E}$  и того, что в образовании эвтектики участвует не чистый полимер, а комплекс, содержащий 40–50% полимера, концентрацию полимера в эвтектике можно оценить как 30–35%.

Полученное оценочное значение состава эвтектики означает, что на зависимости  $T_{\text{пл}}=f(c)$  в области 30–35% целлюлозы должен наблюдаться некоторый минимум. Это возможно, если кривая  $T_{\text{пл}}$  на участке составов 15–30% с ростом концентрации целлюлозы будет снижаться достаточно круто. В пользу этого соображения может быть истолковано также замечание, сделанное в работе [4], о том, что растворы целлюлозы в МГММО с концентрацией выше 20% при обычной комнатной температуре не затвердевают, т. е. их температура перехода жидкий – затвердевший раствор лежит ниже комнатной.

Представления об образовании эвтектической и гипоэвтектической смесей в системе кристаллический комплекс целлюлозы – МГММО резонно аргументировать также данными о морфологии затвердевших 3–12% растворов целлюлозы в МГММО. Морфология таких затвердевших систем, как показано в [4, 9], является отчетливо сферолитной. При этом сферолиты образованы совместно растворителем и целлюлозой и построены таким образом, что после удаления растворителя остается сферолитная структура целлюлозы. Такое строение сферолитов позволяет предполагать как эпитаクсиальное структурообразование, так и возникновение весьма характерных для эвтектических смесей так называемых двойных текстур [10]. Другими словами, идентифицируя сферолиты в системе целлюлоза – МГММО как двойные текстуры, можно располагать еще одним свидетельством возможности образования эвтектики комплекса целлюлоза – МГММО и растворителя – МГММО.

Таким образом, совокупность всех изложенных данных и соображений приводит к следующим заключениям относительно особенностей фазовой диаграммы системы целлюлоза – МГММО: 1) в системе образуется кристаллический комплекс с содержанием полимера порядка 40–50%, который при нагревании, не достигнув температуры плавления, разрушается; 2) имеется эвтектика, образованная комплексом (целлюлоза – МГММО) и растворителем (МГММО) состава 30–35% полимера с ней высокой температурой плавления; 3) в области концентраций полимера 0–30% и соответственно выше температур перехода твердая – жидкая система существуют жидкие растворы целлюлозы, а также ее комплексы в МГММО. Ниже этих температур до температуры эвтектики находится область существования твердого растворителя с растворами целлюлозы. Ниже температуры эвтектики твердый растворитель существует с эвтектикой; 4) в интервале концентраций 30–40% целлюлозы и при температурах выше температуры эвтектики находится область существования целлюлозного комплекса и растворов целлюлозы, ниже – существует комплекс с эвтектикой.

Отобразив все перечисленные моменты на плоскости координат состав – температура, можно получить схему фазовой диаграммы в виде рис. 2. Полученную диаграмму для системы целлюлоза – МГММО можно классифицировать как диаграмму эвтектического типа. Необходимо указать, что при построении диаграммы не приняты во внимание имеющиеся в литературе упоминания [11] о возможности образования жидких кристаллов в системах целлюлоза – МГММО, так как этот вопрос, очевидно, нуждается в более подробном исследовании. Однако следует заметить, что предложенная схематическая фазовая диаграмма может быть дополнена температурно-концентрационными границами жидкокристаллического состояния, когда оно будет изучено в достаточной степени.

В заключение следует также отметить, что схема может претерпеть определенные изменения, если рассматривать в качестве растворителя не МГММО, а ММО.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 109.
2. Папков С. П., Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Волохина А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 677.
3. Платонов В. А., Белоусов Ю. Я., Зенков И. Д., Пожалкин Н. С., Кулличихин В. Г. // Хим. волокна. 1983. № 1. С. 27.
4. Chanzy H., Nawrot S., Peguy A., Smith P., Chevaller J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 10. Р. 1909.
5. Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Белоусов Ю. Я., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 749.
6. Иовлева М. М., Гойхман А. Ш., Бандурян С. И., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 23. № 11. С. 803.
7. Гойхман А. Ш., Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Мацбора Н. П., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 122.
8. Smith P., Pennings A. J. // Polymer. 1974. V. 15. № 7. Р. 413.
9. Иовлева М. М., Бандурян С. И., Мокров М. В., Белоусов Ю. Я., Папков С. П. // Хим. волокна. 1986. № 3. С. 28.
10. Китайгородский А. И. Смешанные кристаллы. М., 1983. С. 254.
11. Navard P., Haudin J. M. // Brit. Polymer J. 1980. V. 12. № 4. Р. 174.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
5.X.1987

## SCHEMATIC PHASE DIAGRAM OF THE CELLULOSE — N-METHYLMORPHOLINE-N-OXIDE MONOHYDRATE SYSTEM

Iovleva M. M.

### Summary

The literature experimental data on properties and features of behaviour of the cellulose — N-methylmorpholine-N-oxide monohydrate system containing the information about phase transitions are discussed. On the basis of the complex of data about the formation of the crystalline complex (inclusion compounds) of cellulose with a solvent, concentrational dependence of the melting point of solidified cellulose solutions and their morphology the schematic phase diagram of the eutectic type is proposed.