

© 1991 г. И. Р. Ахмадеев, Ф. М. Гумеров, В. Ф. Сопин,
Г. Н. Марченко

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМЕ НИТРАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — АЦЕТОН
МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА**

Методом ЭПР спинового зонда 2,2,6,6-тетраметил-4-оксициперидина-1-оксила исследованы концентрированные растворы нитрата целлюлозы в ацетоне. Определены температуры фазового расслоения системы и построена бинодальная кривая аморфного равновесия системы. Найдено, что ВКТС составляет ~ 328 К и НКТС ~ 182 К. Анализ анизотропии вращения зонда свидетельствует о ЖК-природе фазового расслоения.

Концентрированные растворы широко используют при переработке ВМС, и свойства полимерных изделий в значительной степени определяются фазовым состоянием растворов, из которых они получены [1]. Однако их построение для эфиров целлюлозы затрудняется наличием сложной картины фазовых равновесий (кроме обычных твердых и жидких изотропных растворов могут возникать ЖК-анизотропные растворы, молекулярные комплексы или же различные сочетания этих фаз между собой) [2, 3]. Несмотря на то, что систему НЦ — ацетон интенсивно изучали различными методами (ЯМР, точек помутнения, ДТА и т. д.) [4–6], ее полная фазовая диаграмма в широком диапазоне составов и температур отсутствует.

Эффективным способом определения фазовых равновесий особенно в концентрированных растворах полимеров является метод ЭПР спиновых зондов [7]. Равновесие фаз в системе НЦ — этилацетат изучены ранее [8]. В настоящей работе исследована вращательная подвижность спинового зонда 2,2,6,6-тетраметил-4-оксициперидина-1-оксила в системе НЦ — ацетон.

Концентрация полимера в системах менялась от 0 до 100 мас. %. Спиновый зонд является примесной молекулой, и его подвижность моделирует поведение низкомолекулярных частиц в растворе.

Использованный НЦ содержал 13,3 мас. % азота. Для приготовления растворов использовали ацетон квалификации х.ч. В растворы НЦ зонд вводили из растворителя, его концентрация во всех случаях составляла $\simeq 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В исходный НЦ зонд вводили из паров. Удаление молекулярного кислорода из образцов не проводили.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре «Bruker EP-200», оснащенном микро-ЭВМ, в температурном диапазоне 100–373 К. Времена корреляции τ в рамках модели изотропного вращения зондов в интервале $5 \cdot 10^{-11} \leq \tau \leq 1 \cdot 10^{-9}$ с определяли из ширин линий ЭПР [7]. В области «медленных» движений ($\tau \geq 7 \cdot 10^{-9}$ с) времена корреляции получали по формуле Фрида $\tau = a(1-S)^b$ в рамках модели скачкообразной диффузии с $a = 2,55 \cdot 10^{-9}$ с и $b = -0,615$ [7]. Анализ анизотропии вращения зондов проводили с помощью параметра

$$\varepsilon = [T_2^{-1}(1) - T_2^{-1}(0)] / [T_2^{-1}(-1) - T_2^{-1}(0)],$$

где $T_2^{-1}(1)$, $T_2^{-1}(0)$, $T_2^{-1}(-1)$ — ширины линий, лежащих в слабых, средних и высоких полях.

Полученные в работе температурные зависимости времен вращательной корреляции τ зонда в аррениусовских координатах представлены на рис. 1. Для чистого ацетона наблюдается один прямолинейный участок. Ниже температуры кристаллизации ацетона $T \simeq 178$ К зонды вытесняются в участки незакристаллизованвшейся жидкости, где их локальная кон-

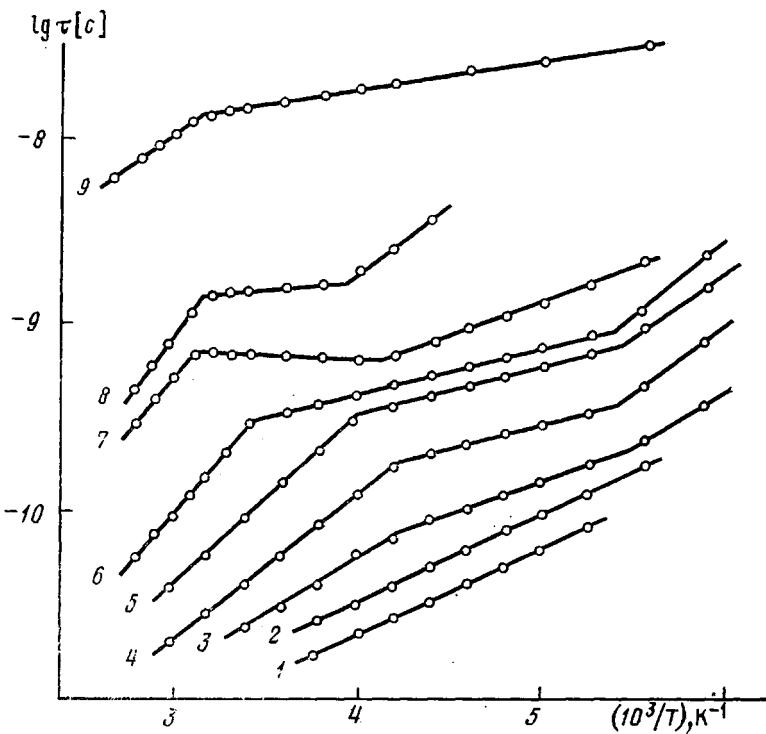


Рис. 1. Температурные зависимости времени корреляции τ для растворов с содержанием НЦ 0 (1), 3 (2), 8 (3), 15 (4), 25 (5), 35 (6), 45 (7), 55 (8) и 100 мас.% (9)

центрация повышается, что проявляется на спектрах ЭПР в дополнительном обменном уширении линий [7]. При концентрациях $c_{\text{НЦ}} > 3$ мас.% такие изменения спектров не наблюдаются.

Для растворов с $c_{\text{НЦ}} \geq 3$ вес.% зависимость $\lg \tau(1/T)$ может быть представлена тремя прямолинейными участками с двумя перегибами при температурах T^a и T^b . Наличие перегибов свидетельствует о структурных или фазовых изменениях в системе (плавлении, стекловании и т. д.) [7].

Эффективные энергии активации E вращательной подвижности зонда и предэкспоненциальные множители τ^0 для высокотемпературных ветвей отмеченные зависимостей τ представлены в таблице.

Из этих данных следует, что увеличение $c_{\text{НЦ}}$ приводит к закономерному уменьшению коэффициентов вращательной подвижности, а величины E возрастают.

Зависимость энергии активации E вращательной подвижности зонда и предэкспоненциальных множителей τ^0 от $c_{\text{НЦ}}$ для высокотемпературной ветви

$c_{\text{НЦ}}$, мас.-%	$E \pm 2$, кДж/моль	$(\tau^0 \pm 0,4) \cdot 10^{14}$, с
0	9	28
3	9	40
8	10	52
15	15	8,8
25	18	5,6
35	23	2,3
45	27	3,0
55	29	2,0

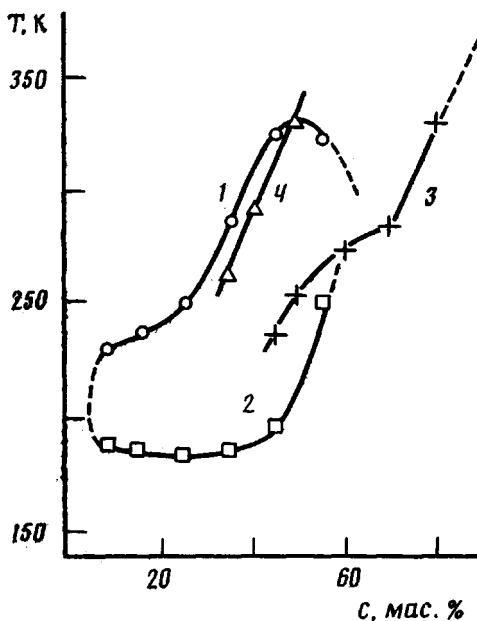


Рис. 2. Концентрационная зависимость температур перегибов T_g (1) и T_i (2) и температуры стеклования T_c (3) по данным ДТА [6]; 4 — кривая перехода в ЖК-состояние по данным ЯМР и точек помутнения [4]

При исследовании системы НЦ — этилацетат с использованием зондов 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила заметили, что аррениусовские зависимости для первого зонда имели максимум и минимум, а для второго — лишь перегибы при тех же температурах. Немонотонная зависимость с экстремумами свидетельствует о расслаивании системы на две фазы — обогащенную полимером и обогащенную растворителем [7]. Такое наблюдение позволило предположить существование фазового расслаивания и в системе НЦ — ацетон. Концентрационная зависимость температур перегибов T_g и T_i представлена на рис. 2. По сути дела она является бинодальной кривой аморфного равновесия данной системы [1]. По ней определили, что ВКТС составляет ~ 328 К и НКТС — ~ 182 К.

Дополнительным доказательством расслаивания системы является приведенная на рис. 2 концентрационная зависимость температуры стеклования T_c для системы НЦ — ацетон из работы [6], определенная методом ДТА. Проявляемый при $c_{\text{НЦ}} \leq 70$ мас.% излом линейной зависимости T_c также связан с расслаиванием раствора.

Из спектров ЭПР зонда в области расслаивания системы видно, что интенсивность низкопольной компоненты спектра больше интенсивности центральной. Следовательно, вращение зонда анизотропно [9]. По-видимому, создается такое упорядочение среды, которое ограничивает изотропное вращение зонда, имеющего почти сферическую форму. Известно, что спиральная конформация макромолекул НЦ в сочетании с хиральным центром в глюкозиранозном цикле обеспечивает возникновение в различных растворах лиотропной ЖК-фазы холестерического типа [3]. Поэтому логично связать анизотропное вращение зонда с возникновением ЖК-фазы в исследуемых растворах.

Анализ анизотропии вращения зонда по параметру ϵ показал, что в области расслаивания этот параметр проходит через минимум и достигает значения $-0,12$, тогда как вне области расслаивания $\epsilon=0$. Отрицательные значения ϵ соответствуют тому, что длинная ось эллипсоида вращения зонда направлена вдоль связи N—O радикального фрагмента [7].

Отметим хорошее согласие определенных нами концентрационных диапазонов ЖК-равновесий с данными ЯМР и точек помутнения [4]. Эти данные также приведены на рис. 2.

Для растворов с $c_{\text{НЦ}} > 35$ мас.% при $T > 260$ К наблюдается изменение формы спектра ЭПР зонда: высокопольная компонента становится асимметричной и расщепляется. Как известно, такие изменения также могут вызываться анизотропным вращением зондов [10].

При дальнейшем уменьшении температуры ниже T^* наблюдаются спектры, являющиеся суперпозицией узких и широких линий. По данным дифференциального насыщения спектров ЭПР, они соответствуют зондам, находящимся в микрообластях с различной интенсивностью молекулярных движений. Известно существование таких микрообластей в концентрированных растворах полимеров — упорядоченных, с меньшей подвижностью и рыхлоупакованных, с более развитой сегментальной подвижностью [11]. Анализ спектров показывает, что относительная доля более подвижных областей зависит от концентрации раствора и постепенно возрастает с увеличением температуры, хотя с повышением T увеличивается интенсивность как рыхлоупакованных, так и упорядоченных областей.

Анализ теоретических спектров [12] показывает, что суперпозиция узких и широких линий в спектре ЭПР проявляется при соотношении времен корреляции зондов, локализованных в различающихся по подвижности микрообластях, не меньшей 5–10. При $c_{\text{НЦ}} \geq 50$ мас.% упорядоченные микрообласти занимают ~70–80% общего объема раствора и время жизни этих микрообластей $> 10^{-7}$ с [7].

В заключение отметим, что природа перегиба на аррениусовой зависимости при ≈ 320 К для чистого НЦ подробно обсуждалась в работе [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М., 1981. 272 с.
2. Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988.
3. Куличихин В. Г., Голова Л. К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
4. Пименов Г. Г., Нуриев Н. Х., Филиппова Н. М., Чичеров А. А., Каргин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2549.
5. Фартунин В. И., Новосельская Г. В., Грибкова Н. Я., Якубович С. В., Козлов В. В. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. № 4. С. 865.
6. Сорокин Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 3. С. 608.
7. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. 245 с.
8. Гумеров Ф. М., Ахмадеев И. Р., Сопин В. Ф., Ляпин Н. М., Марченко Г. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 409.
9. Smith P. M. // Европ. Polymer J. 1979. V. 15. № 2. P. 147.
10. Кузнецов А. Н. Метод спинового зонда. М., 1976. 210 с.
11. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.
12. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов. М., 1977. 160 с.

Казанский научно-исследовательский
институт химических продуктов

Поступила в редакцию
25.12.90