

УДК 541.64.537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ АБСОРБЦИЯ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ РАСТВОРЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ

© 1993 г. Т. И. Борисова, Н. В. Афанасьева, Л. Л. Бурштейн, О. Е. Бородина, Л. К. Голова

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 11.01.93 г.

Методом диэлектроспектроскопии исследованы особенности взаимодействия целлюлозы с N-метилморфолин-N-оксидом (ММО) в зависимости от предыстории приготовления системы. Показано, что при начальных стадиях растворения целлюлозы в ММО решающую роль играют взаимодействия первичных гидроксилов целлюлозы с молекулами ММО, приводящие к образованию комплексов. Это подтверждается исследованием модельной системы – тритицеллюлозы с добавками ММО, системы целлюлоза–диметилформамид–LiCl. При твердофазном смешении целлюлозы с ММО в условиях сдвиговых напряжений возможно комплексообразование ММО как с первичными, так и с вторичными гидроксилами целлюлозы.

Исследование молекулярных механизмов растворения целлюлозы представляет одну из сторон более общей и весьма актуальной в настоящее время задачи – поиска новых растворителей этого полимера [1]. Большой интерес в указанном направлении сосредоточен на применении в качестве растворителей аминооксидов, в частности N-метилморфолин-N-оксида (ММО), который обеспечивает ряд преимуществ, позволяющих рекомендовать его к промышленному использованию [2, 3]. Имеется значительное число работ, анализирующих процесс растворения целлюлозы в ММО, однако механизмы взаимодействия растворителя и полимера полностью не раскрыты. В настоящей работе была поставлена задача изучить особенности такого рода взаимодействий на молекулярном уровне на первых стадиях растворения, имея в виду первую очередь взаимодействия молекул растворителя с гидроксильными группами целлюлозы. С этой целью был применен метод диэлектроспектроскопии, позволяющий достаточно просто получить количественные данные о содержании и подвижности первичных гидроксильных групп в целлюлозе и ее производных [4, 5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали концентрированные растворы байкальской сульфитной целлюлозы, содержащие не более 5 - 7% ММО в ангидридной форме с $T_{m\text{н}} = 163^\circ\text{C}$, а также некоторые модельные системы, облегчающие интерпретацию полученных результатов.

Использовали порошковую целлюлозу, полученную на вибромельнице "Перкин-Элькест". ММО вводили в целлюлозу различными способами. По первому из них сухие компоненты, целлюлозу и ММО, перемешивали в агатовой ступке и затем прессовали при комнатной температуре. По второму способу в целлюлозу вводили раствор ММО в ДМФА (перегнанном и осушеннем), перемешивали, выдерживали в течение 1 ч, а затем сушили при 70°C . После этого путем прессования получали образцы. Аналогичным образом, используя раствор безводного ММО в ДМФА, готовили модельные образцы целлюлозы с различным содержанием LiCl. Все образцы имели толщину до 100 мкм и диаметр 30 мм.

Твердофазную обработку смесей целлюлозы и ММО, полученных по первому способу, осуществляли на вибромельнице "Перкин-Элькест".

Диэлектрические измерения проводили с помощью измерительного моста TR-9701 в интервале частот от 100 Гц до 100 кГц при температурах от -150 до 100°C . Образцы перед измерением подвергали предварительной вакуумной сушке при 70°C для удаления остатков влаги и ДМФА. Контроль за высушиванием образцов вели по измерению величины $\text{tg } \delta$ при комнатной температуре и частоте 1 кГц. Все измерения проводили в атмосфере осущенного воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\text{tg } \delta$ исходной целлюлозы, а также образцов, содержащих ММО. Видно, что по сравнению

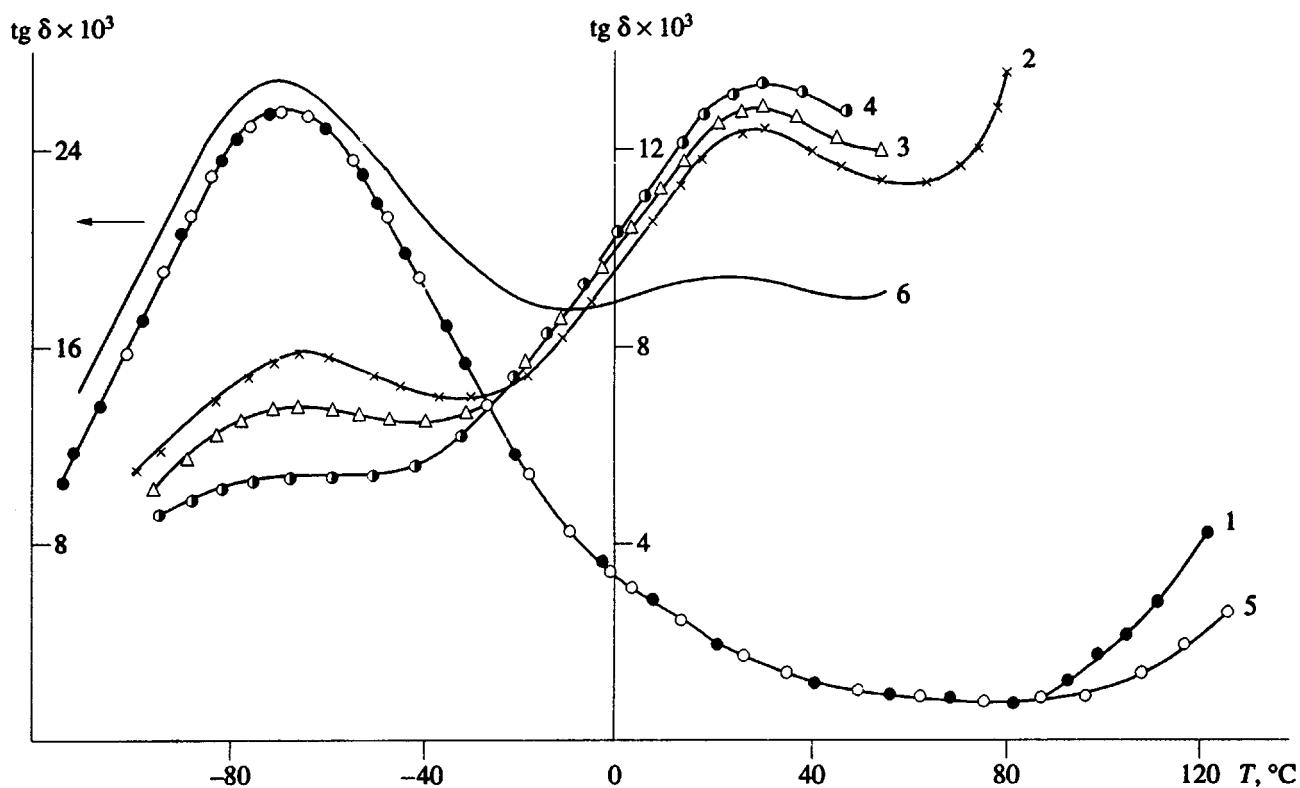


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для исходной целлюлозы (1); целлюлозы, обработанной 1% (2), 5% (3) и 7%-ным раствором ММО в ДМФА (4); целлюлозы, отмытой от ММО дистilledированной водой (5), и образцов целлюлозы, содержащих 6% ММО, полученных сухим прессованием (6), $f = 1 \text{ кГц}$.

с исходной целлюлозой образцы, содержащие ММО, введенный в виде раствора в ДМФА, имеют существенно измененную температурную зависимость диэлектрического поглощения. При температуре -70°C пик диэлектрической абсорбции, обусловленный реориентацией первичных OH-групп [4], не смещаясь по температуре, понижает свою интенсивность с ростом содержания ММО в образце. Одновременно при 30°C (1 кГц) появляется релаксационная область диэлектрических потерь, $\text{tg } \delta_{\max}$ которой увеличивается с повышением содержания ММО. В образцах, полученных без участия ДМФА перемешиванием сухих компонентов с последующим прогреванием выше температуры плавления ММО, подобного рода изменения диэлектрического поглощения проявляются значительно слабее.

Если образцы, содержащие ММО, обработать водой (100°C , 20 мин) ММО практически полностью вымывается и кривая диэлектрических потерь возвращается к координатам, соответствующим исходной целлюлозе.

Совокупность полученных данных позволяет трактовать их как отражение молекулярных взаимодействий ММО и целлюлозы. На первых ста-

диях растворения молекулы ММО образуют комплексы с первичными гидроксильными группами целлюлозы, разрывая водородные связи между ними и меняя тем самым их подвижность, а следовательно, и времена релаксации дипольной поляризации. В результате этого количество свободных, не вошедших в комплексы OH_{перв} уменьшается, на что указывает снижение значений $\text{tg } \delta_{\max}$ в области -70°C , но появляется второй релаксационный процесс с большими временами релаксации (вблизи 30°C), который связан с реориентацией комплекса ММО–OH_{перв}. Эффект удаления ММО водой указывает на отсутствие химических взаимодействий ММО и OH_{перв} целлюлозы.

Диэлектрическое поглощение в образце, полученным без ДМФА, свидетельствует о недостаточном перемешивании целлюлозы и ММО и наличии фазы ММО. На последнее указывает появление пика $\text{tg } \delta$ при 140°C (не показанного на рис. 1 во избежание его перегруженности), обусловленного плавлением образовавшего фазу ММО.

На рис. 2 приведены времена релаксации τ дипольной поляризации, связанные со свободными OH_{перв} и образовавшими комплексы с ММО

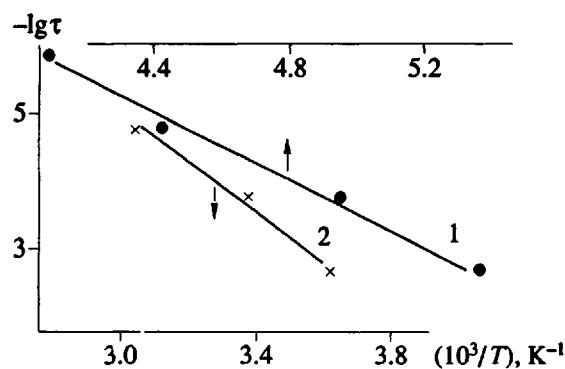


Рис. 2. Зависимость логарифма времени релаксации от обратной температуры для релаксационных процессов, связанных с первичным гидроксилом в целлюлозе, в том числе содержащей ММО (1), и комплексом $\text{OH}_{\text{перв}} + \text{ММО}$ (2).

($\tau = 1/2\pi f_m$, где f_m – частота максимума $\text{tg } \delta$ при данной температуре). Вне зависимости от содержания ММО и способа его введения времена релаксации в изученном интервале температур точно укладываются на две прямолинейные зависимости, соответствующие реориентации не вошедших в комплексы (кривая 1) и образовавших комплексы с ММО (кривая 2) первичных гидроксилов целлюлозы. Следовательно, внутримолекулярная подвижность свободных и вошедших в комплексы с ММО первичных гидроксилов не зависит от содержания ММО в системе, а образовавшиеся комплексы однотипны во всех рассмотренных системах. Энергия активации поляризации, вычисленная по наклону кривых 1 и 2, составляет соответственно 46 - 67 кДж/моль.

Чтобы сопоставить молекулярные взаимодействия первичных и вторичных гидроксилов целлюлозы с ММО, были приготовлены образцы тритицеллюлозы со степенью замещения по $\text{OH}_{\text{перв}} = 1.0$, в которые вводился ДМФА или раствор ММО (5% по массе) в ДМФА. В последнем случае образцы подвергали дополнительной сушке для удаления ДМФА.

Полное отсутствие $\text{OH}_{\text{перв}}$ в данной тритицеллюлозе обеспечило низкий уровень потерь ($\text{tg } \delta = 2 \times 10^{-3}$), практически неизменный в широком интервале температур до -170°C . Часть соответствующей температурной зависимости представлена на рис. 3. Введение ДМФА или раствора ММО в ДМФА вызывает появление областей диэлектрического поглощения, связанных с присутствием свободного ДМФА или ММО. То, что причиной появления указанных областей абсорбции является наличие именно свободных молекул растворителя, следует из того, что эти области располагаются при очень низких температурах (-150 , -130°C), т.е. времена релаксации диполь-

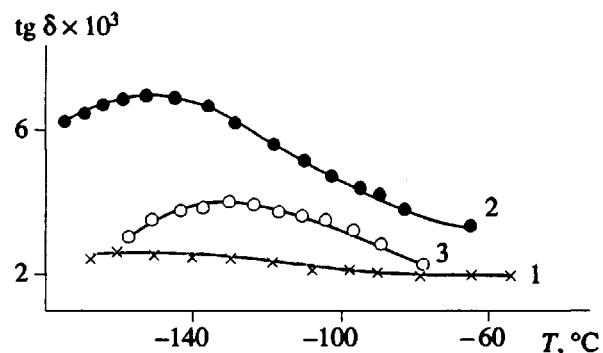


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для образцов тритицеллюлозы (1); тритицеллюлозы + ДМФА (2) и тритицеллюлозы + + ММО (3). $f = 1 \text{ кГц}$.

ной поляризации соответствующих полярных группировок очень малы. Ни ДМФА, ни ММО не растворяют тритицеллюлозу. Следовательно, молекулы данных растворителей не в состоянии разорвать связи между звенями полимера, но если допустить, что связи с вторичными гидроксилами все же образуются, для растворения этого недостаточно. Таким образом, представляется правомерным заключить, что при растворении целлюлозы решающее значение имеют взаимодействия ММО с первичными гидроксильными группами.

Диэлектрический метод дает возможность получить количественные данные о числе $\text{OH}_{\text{перв}}$, образовавших комплексы с ММО при данном содержании ММО. Ранее было показано, что величина $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ в области, обусловленной дипольной реориентацией $\text{OH}_{\text{перв}}$ в целлюлозе и ее производных, линейно зависит от степени замещения [4, 5]. Поэтому построив калибровочную зависимость по двум точкам (для исходной, не содержащей ММО, целлюлозы, где можно принять, что все $\text{OH}_{\text{перв}}$ свободны, и для тритицеллюлозы, в которой $\text{OH}_{\text{перв}}$ отсутствуют), и нанеся на зависимость экспериментальные значения $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ целлюлозы, содержащей ММО, легко определить число $\text{OH}_{\text{перв}}$, образовавших комплексы с ММО (рис. 4). Как видно из рис. 4, эти значения составляют 45 - 65% от числа первоначально свободных $\text{OH}_{\text{перв}}$. Следует сделать оговорку по поводу того, какие $\text{OH}_{\text{перв}}$ следует считать свободными. Совокупность исследований диэлектрических потерь, связанных с дипольной реориентацией гидроксильных групп в целлюлозе, в частности микрокристаллической [6], указывает на то, что вклад в диэлектрическую абсорбцию дают только первичные гидроксилы, находящиеся в аморфных или доступных областях. Поэтому, строго говоря,

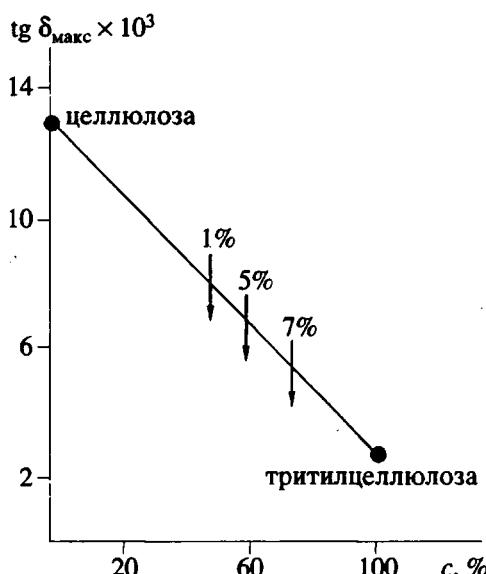


Рис. 4. Зависимость $\text{tg } \delta_{\max}$ образцов целлюлозы от количества $\text{OH}_{\text{пер}}$, образовавших комплексы с ММО. $f = 1 \text{ кГц}$.

рассмотренные количественные оценки допустимы для первых стадий растворения, когда ММО еще не проникает в кристаллические объемы.

Для проверки универсальности молекулярного механизма начальных стадий растворения целлюлозы были изучены образцы хроматографической бумаги (α -целлюлозы), обработанной растворами ДМФА, содержащими различное количество LiCl . На рис. 5 приведены кривые диэлектрической абсорбции для исходного образца хроматографической бумаги и образцов, обработанных растворами LiCl в ДМФА. Как и в случае ММО, область диэлектрического поглощения с ростом содержания LiCl в ДМФА уменьшается из-за того, что образовавшиеся с растворителем комплексы $\text{OH}_{\text{пер}}$ имеют значительно большие времена релаксации, чем свободные, и соответствующая им область $\text{tg } \delta_{\max}$ лежит вне данного интервала температур. Таким образом, экспериментальные результаты для систем целлюлоза – ДМФА– LiCl качественно повторяют наблюдения, представленные на рис. 1, и это дает основание считать механизмы молекулярных взаимодействий целлюлозы с исследуемыми растворяющими системами идентичными.

Применение диэлектрического метода позволяет получить более точную информацию об особенностях взаимодействия целлюлозы с ММО в зависимости от условий получения образца. При простом механическом смешении целлюлозы с кристаллическим ММО, как видно из рис. 1 (кривая 6), взаимодействия между целлюлозой и ММО не происходит, вероятно, в силу то-

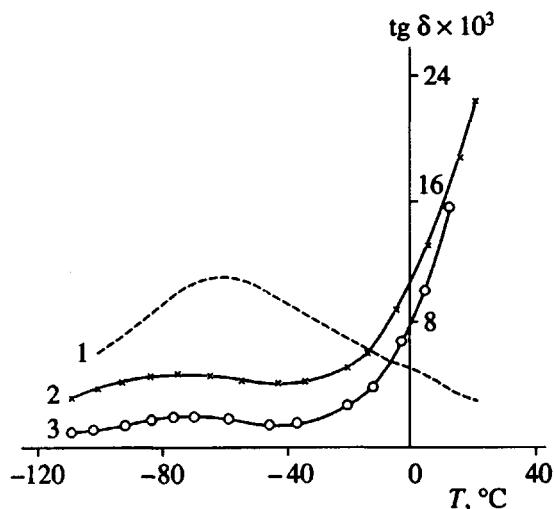


Рис. 5. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для образцов хроматографической бумаги (1); хроматографической бумаги, обработанной 1%-ным раствором LiCl в ДМФА (2); хроматографической бумаги, обработанной 3.5%-ным раствором LiCl в ДМФА (3). $f = 1 \text{ кГц}$.

го, что при содержании в смеси 5% ММО не обеспечивается его равномерного распределения в целлюлозной массе. Картина полностью меняется при использовании механической смеси порошковой целлюлозы и предварительно измельченного ММО (рис. 6, кривые 2, 4). Значение $\text{tg } \delta_{\max}$ при -40°C на кривой диэлектрических потерь уменьшается тем больше, чем выше содержание ММО в системе, что свидетельствует об образовании комплексов ММО с первичными группами OH целлюлозы. Область диэлектрических потерь, обусловленная реориентацией первичных гидроксилов, образовавших комплексы, на данном рисунке в явном виде не проявляется. Можно ожидать, что в этих условиях она имеет небольшую интенсивность и располагается между двумя достаточно интенсивными и близко расположенными пиками абсорбции и поэтому на представленных кривых диэлектрических потерь неразличима.

Наряду с пиком в области -40°C на кривой появляются не зависящие от частоты измерения пики диэлектрических потерь вблизи 80 и 140°C . По всей видимости, обнаруженные пики соответствуют плавлению кристаллогидратов ММО, так как температуры появления этих пиков совпадают с $T_{\text{пл}}$ моногидрата и гидрата с $T_{\text{пл}} = 140^\circ\text{C}$.

Следовательно, не весь используемый ММО вступает во взаимодействие с целлюлозой, часть его образует отдельную фазу в общем объеме образца. Следовательно, система, полученная механическим смешением порошковой целлюлозы и ММО, является гетерогенной. Гетерогенность

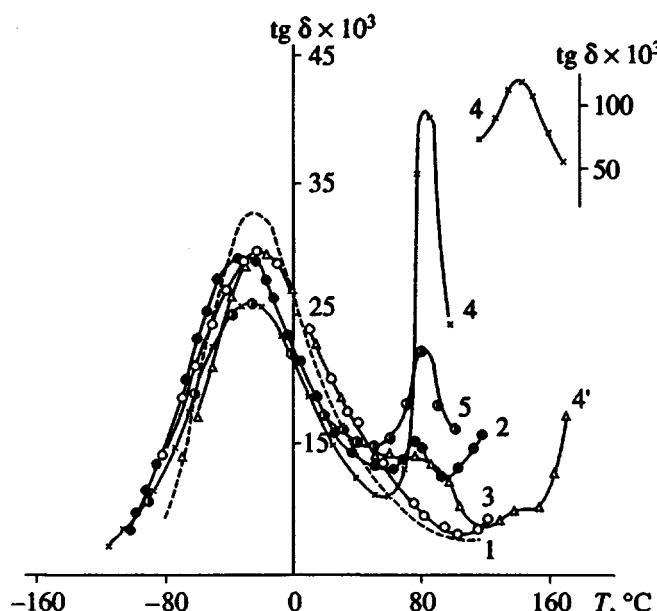


Рис. 6. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для образцов целлюлозы сульфитной байкальской (ЦСБ) (1); то же + 1% ММО – механическая смесь (2) и активированная смесь (3); ЦСБ + + 5% ММО – механическая смесь (4); то же после прогревания до 180°C (4'); то же – активированная смесь (5). $f = 100$ кГц.

исследуемой системы при прогревании образца не уменьшается. На рис. 6 приведена соответствующая кривая для образца с 5% ММО, из которой следует, что кратковременное прогревание до 180°C вызывает разложение ММО как входящего в комплексы с $\text{OH}_{\text{пер}}$, так и существующего в свободной фазе. При этом область диэлектрических потерь при -40°C возрастает, т.е. количество комплексов снижается, пики, соответствующие отдельной фазе ММО, после прогревания также становятся существенно ниже. Результаты остаются неизменными при использовании образцов, прогретых до 180°C в присутствии добавок, ингибирующих процессы деструкции собственно целлюлозы.

Были исследованы также смеси целлюлозы и ММО, подвергнутые твердофазному смешению в условиях сдвиговых напряжений. Характер кривых диэлектрических потерь активированных образцов в области -40°C не изменяется (рис. 6, кривые 3, 5), а в области 80°C наблюдается сущес-

твенное уменьшение значений $\operatorname{tg} \delta_{\max}$. В результате активационной обработки происходит изменение фазового состава системы; комплексная фаза остается без изменений, а фаза свободного ММО уменьшается. Результаты соответствуют данным, полученным ранее при калориметрических исследованиях системы [7], согласно которым установлено, что в процессе твердофазной обработки между целлюлозой и ММО возникают взаимодействия и образуются “твердые” растворы.

Выявленное уменьшение содержания фазы свободного ММО обусловлено, вероятно, протеканием в процессе твердофазной активации взаимодействий более высокого порядка, т.е. ММО образует комплексы не только с первичными гидроксильными группами целлюлозы, но и со вторичными.

Анализ полученных результатов позволяет составить представление о механизме взаимодействия целлюлозы с “прямыми” растворителями. Вне зависимости от природы растворителя на первой стадии растворения происходит комплексообразование растворителя с первичными гидроксилами целлюлозы. В случае ММО (самого эффективного растворителя) глубина взаимодействия лимитируется предысторией образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maia E.R., Peres S. // Nouvean J. Chim. 1983. V. 7. No. 2. P. 89.
2. Петропавловский Г.А., Бочек А.М., Шек В.М. // Химия древесины. 1987. № 2. С. 3.
3. Голова Л.К., Куличихин В.Г., Папков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1795.
4. Абрамова Е.А., Артюхов А.И., Борисова Т.И., Буфетчикова О.Я. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1432.
5. Буфетчикова О.Я., Артюхов А.И., Борисова Т.И., Абрамова Е.А. // Cell. Chem. Technol. 1976. V. 10. № 4. P. 453.
6. Борисова Т.И., Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2031.
7. Голова Л.К., Бородина О.Е., Лунина О.Б., Зенков И.Д., Андреева И.А. // Физико-химические основы получения гидратцеллюлозных волокон нетрадиционными способами / Под ред. Папкова С.П., Бакшеева И.П. Мытищи, 1989. С. 113.

Dielectric Absorption and Molecular Mechanisms of the Initial Stages of Cellulose Dissolution in N-Methylmorpholine N-Oxide

T. I. Borisova, N. V. Afanas'eva, L. L. Burshtein, O. E. Borodina, and L. K. Golova

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi Pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – Interaction between cellulose and N-methylmorpholine N-oxide (MMO) was examined as a function of the system prehistory using dielectric spectroscopy. It was demonstrated that, initially, the dissolution of cellulose in MMO was decidedly controlled by the interaction between primary hydroxyls of the cellulose and the molecules of MMO, which resulted in complex formation. This inference was supported by the studies with a model system comprising triphenylmethyl cellulose doped with MMO and the system comprising cellulose, dimethylformamide, and LiCl. During solid-phase blending of cellulose with MMO achieved by shearing, complex formation between MMO and secondary hydroxy groups of cellulose (in addition to that involving primary hydroxyls) was shown to be possible.