

УДК 541.64:536.7:547.458.82

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСТВОРЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭФИРАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 1999 г. С. В. Блохина*, А. В. Баанов*, М. В. Ольхович*,
А. В. Шарапова*, А. Е. Завадский**

*Институт химии растворов Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

**Ивановский химико-технологический университет
153001 Иваново, пр. Энгельса, 7

Поступила в редакцию 11.11.98 г.
Принята в печать 17.05.99 г.

Методом обращенной газовой хроматографии определены термодинамические параметры растворения *n*-спиртов (C_1-C_4), изобутанола, ацетона, ацетонитрила и изоамилового спирта в аморфных структурах эфиров целлюлозы. Показано, что сорбция низкомолекулярных веществ происходит в основном в межассоциативных пустотах в случае трифторацетата целлюлозы и протекает по кватерному механизму в диацетате целлюлозы. Установлена близкая химическая природа взаимодействия компонентов в исследованных системах.

Эфирцеллюлозные материалы широко используются в самых различных технологических процессах, поэтому исследованию растворов производных целлюлозы уделяется в настоящее время много внимания [1]. Принципиально важный вопрос – установление взаимосвязи между видом заместителя, вводимого в макромолекулу целлюлозы, и особенностями сolvатации и растворения полимера.

Настоящая работа является продолжением ранее начатых исследований процессов растворения низкомолекулярных соединений (НМС) в производных целлюлозы методом обращенной газовой хроматографии [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Объектами исследования служили трифторацетат целлюлозы (I) со степенью мольного замещения 1 [3] и вторичный диацетат целлюлозы (II) со степенью мольного замещения 2.35–2.40 [4].

В качестве сорбатов использовали НМС, различающиеся по способности к универсальной и специфической сolvатации: *n*-спирты (C_1-C_4), изобутиловый спирт, ацетон, ацетонитрил и изоамиловый спирт.

Изучение сорбции проводили на газовом хроматографе "Хром-5" в изотермическом режиме с пламенно-ионизационным детектором в интервале 325–385 К. В работе использовали стальные колонки диаметром 3 мм, длиной 3 м, содержащие в качестве неподвижной фазы изучаемый полимер, нанесенный на инертный носитель "Chromaton N-AW" с размером частиц 0.40–0.63 мм. Сорбент I наносили из 5%-ного раствора древесной целлюлозы в трифторуксусной кислоте, сорбент II – из 5%-ного раствора диацетата целлюлозы в ацетоне. Неподвижная фаза содержала 16.0 и 16.6% полимеров I и II. Сорбат вводили в колонку с помощью микрошприца объемом 1 мкл ("Hamilton", Швейцария). "Мертвое" время удерживания определяли по метану.

Анализ тонкой структуры исследуемых полимеров выполнен рентгенографическим методом на дифрактометре "Дрон-3" с использованием излучения CuK_α , выделенного сбалансированными Ni–Co-фильтрами. Съемку проводили по схеме "на просвет" в режимах "записи диаграммы" или "регистрации по точкам" при определении положения и интенсивности дифракционных рефлексов. Для получения сферически-симметричного рассеяния рентгеновских лучей образцы изотропных пленок и измельченных волокон помещали в плоскую ячейку, установленную на приставке

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа сорбентов I и II

Сорбент	Характер рентгеновской дифракции	Положение дифракционных рефлексов 2θ , град	Степень кристалличности, %
I	Аморфное гало	20.0	0
II	Узкие рефлексы, размытые рефлексы	8.6; 10.2; 13.4 8.5; 18.5; 21.8	3.4

ГП-13, обеспечивающей вращение объектов и дополнительное усреднение за счет этого интенсивности дифракции. Учет фона и нормировку интенсивности дифракции рентгеновских лучей образцами осуществляли в соответствии с методиками [5]. Для расчета степени кристалличности полимеров использовали метод сравнения Германса–Вейдингера [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Необходимым условием получения достоверных данных по термодинамике сорбции является рассмотрение вопроса о соотношении процессов растворения и адсорбции. Известно [7], что измеряемый методом ОГХ объем удерживания сорбата является аддитивной функцией трех парциальных объемов, связанных с адсорбией сорбата на поверхности полимера, растворением сорбата в полимере и адсорбией сорбата на поверхности инертного носителя. Поскольку в кристаллической фазе вплоть до температуры плавления сегменты полимера испытывают лишь незначительные колебания относительно их равновесного положения в структуре решетки, аморфно-кристаллический полимер можно рассматривать как смесь непроницаемых кристаллов и аморфной среды. Можно полагать, что в случае существования кристаллических и аморфных областей удерживание сорбатов обусловлено растворением только в аморфной фазе полимера [8].

Как показали результаты РСА (табл. 1), при получении сорбента I из раствора древесной целлюлозы в трифтторуксусной кислоте кристаллическая фаза полимера не образуется. Для сорбента II степень кристалличности составляет 3.4%. При определении данной величины в качестве образца сравнения применяли исходные диацетатные волокна. Эти волокна характеризуются отсутствием узких дифракционных рефлексов, следовательно, их можно использовать в качестве аморфного эталона. Степень кристалличности рассчитывали

по нормированной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей при $2\theta = 18.5^\circ$ и учитывали при оценке величин удельного удерживаемого объема сорбатов.

С целью определения роли адсорбции на поверхности носителя были измерены времена удерживания в колонке с чистым носителем, которые оказались близки к "мертвому" времени удерживания колонок с полимерами. Этот факт позволил сделать вывод о том, что адсорбцией на границе раздела газ–твердый носитель можно пренебречь.

В ходе предварительных экспериментов выяснилось, что значения удельных удерживаемых объемов сорбатов не зависят от содержания полимеров в насадках, что объясняется незначительными адсорбционными эффектами на поверхности аморфной и кристаллической фаз.

На основании температурных зависимостей удельных удерживаемых объемов по методикам, приведенным в работе [7], были рассчитаны коэффициенты активности сорбатов при бесконечном разбавлении γ^* , стандартные ΔH , ΔS и избыточные ΔH^E , ΔS^E , ΔG^E термодинамические функции растворения, а также энтальпии испарения сорбатов ΔH_v . Результаты расчетов приведены в табл. 2. Соответствие расчетных значений ΔH_v табличным величинам энтальпий испарения сорбатов [9] подтверждает достоверность полученных нами термодинамических величин.

Результаты исследования термодинамики сорбции на полимерах I и II указывают на экзотермичность растворения НМС в этих соединениях, а также на значительные положительные избыточные энтропии растворения сорбатов в соединении I и отрицательные значения ΔS^E в соединении II (за исключением метанола). В случае сорбента I положительные значения ΔH^E и ΔS^E свидетельствуют о том, что энтальпийный фактор противодействует растворению, растворимость сорбатов определяется энтропийной составляющей ΔG^E , поскольку $\Delta H^E < T\Delta S^E$. Процесс растворения НМС (за исключением метанола и изоамилового спирта) в соединении II характеризуется неравенством $|\Delta H^E| > T|\Delta S^E|$. При этом отрицательные значения ΔH^E и ΔS^E указывают на то, что энтальпийный фактор благоприятствует растворению, а энтропийный противодействует ему. Для всех сорбатов в бинарных растворах с изученными эфирами целлюлозы выполняется неравенство $\gamma^* < 1$. Однако, если для соединения I отрицательное отклонение от идеальности обусловлено энтропийным фактором, то для соединения II оно имеет энтальпийную природу.

Таблица 2. Термодинамические параметры сорбции растворителей сорбентами I и II при бесконечном разбавлении при 360 К

Растворитель	γ^∞	ΔH^E ,	ΔS^E ,	ΔH ,	ΔS ,	ΔG^E	ΔH_v	ΔH_v [9]	$T\Delta S^E$,
		кДж моль	Дж моль К	кДж моль	Дж моль К	кДж/моль	Дж моль	Дж моль	
Сорбент I									
Метанол	0.035	31.8	117.7	-2.1	22.2	-9.8	33.9	37.5	41.7
Этанол	0.121	34.1	114.1	-7.0	-1.4	-6.3	41.1	42.3	40.5
Пропанол	0.229	30.2	97.6	-11.6	-20.4	-4.3	41.9	46.6	34.6
Бутанол	0.386	28.2	87.7	-17.8	-41.9	-2.8	46.0	50.5	31.1
Ацетон	0.062	22.3	85.6	-5.3	7.9	-8.2	27.6	29.1	30.4
Ацетонитрил	0.132	24.9	86.9	-5.7	0.6	-6.0	30.6	34.4	30.8
Сорбент II									
Метанол	0.26	2.94	19.4	-34.2	-84.2	-4.08	35.3	37.2	7.0
Этанол	0.27	-20.3	-45.5	-62.9	-163.8	-3.87	42.6	38.8	-16.4
Пропанол	0.32	-23.4	-54.5	-67.0	-174.5	-3.42	41.8	43.6	-19.8
Бутанол	0.15	-21.7	-43.5	-65.3	-163.6	-5.73	43.2	43.6	-15.8
Ацетон	0.19	-29.2	-67.0	-59.2	-150.5	-4.69	31.4	30.0	-24.1
Ацетонитрил	0.18	-15.2	-28.4	-48.0	-139.3	-5.16	31.4	32.8	-10.2
Изобутанол	0.56	-25.1	-64.5	-71.5	-193.1	-1.74	43.9	46.4	-23.3
Изоамиловый спирт	0.65	-41.7	-119.6	-73.7	-205.7	-1.32	31.0	45.2	-43.1

Исключение из общих закономерностей метанола вполне закономерно, поскольку его инкременты групповых вкладов физико-химических и термодинамических характеристик существенно отличаются от средних значений для данного ряда, что отражает большее влияние гидроксильной группы [10].

Приведенный анализ особенностей термодинамики сорбции соединениями I и II выявил существенные различия в механизмах растворения НМС в исследованных сорбентах. Так, большие отрицательные значения энтропии растворения в случае соединения II, резкое снижение ΔS^E с ростом мольного объема молекул сорбата V_b (рис. 1) и экстремальный характер этой зависимости указывают на преобладание клатратного механизма растворения, при котором сорбция происходит во внутриассоциатных пустотах полимера [11]. Появление экстремума на данной зависимости, по-видимому, объясняется последовательным заполнением пустот различного объема, поскольку начиная с некоторого размера молекул сорбата энтропия сорбции резко снижается, а не возрастает, как в случае перехода от растворов внедрения к растворам замещения [12]. Подобный характер сорбции свойствен также и для этилцеллюлозы [13].

В случае соединения I, напротив, высокие положительные значения избыточной энталпии и энтропии растворения НМС, отсутствие заметного влияния размера молекул сорбатов на термодинамику сорбции указывают на то, что молекулы

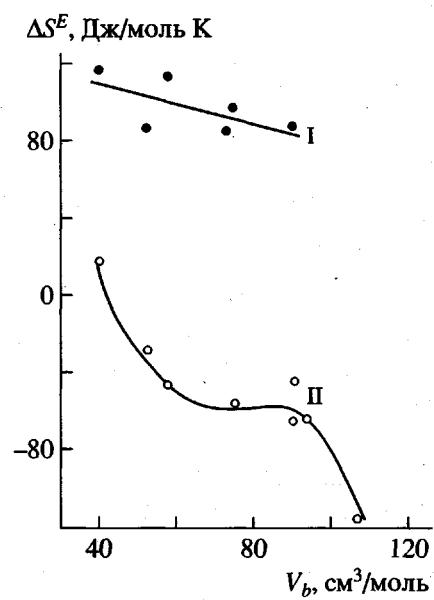


Рис. 1. Избыточная парциальная мольная энтропия растворения сорбата в полимерах I, II как функция его мольного объема V_b .

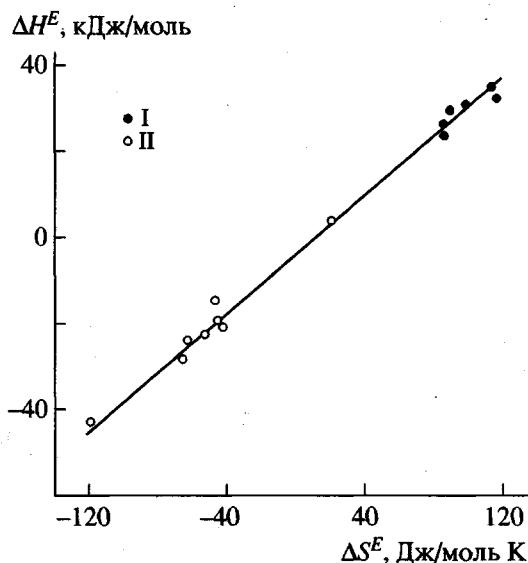


Рис. 2. Корреляция избыточных парциальных мольных энталпий ΔH^E и энтропий ΔS^E растворения сорбатов в полимерах I и II.

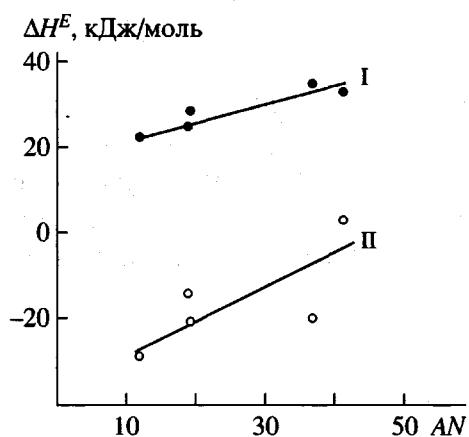


Рис. 3. Корреляция избыточных парциальных мольных энталпий растворения сорбатов в полимерах I, II и электронно-акцепторных чисел AN этих сорбатов.

растворителей сорбируются в межассоциатных пустотах, а также на поверхности ассоциатов молекул полимера, и растворение идет по типу замещения.

Существенный вклад в понимание особенностей сорбции растворителей эфирами целлюлозы дает представленная на рис. 2 корреляция между значениями ΔH^E и ΔS^E . Наличие линейной корреляции между указанными термодинамическими величинами (коэффициент корреляции 0.99) свидетельствует о том, что взаимодействие изученных сорбатов с полимерами имеет одинаковую химиче-

скую природу. Настоящий вывод подтверждается определяющим влиянием электроно-акцепторной способности сорбатов [14] на термодинамику взаимодействия полимеров с НМС (рис. 3).

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что при близкой химической природе взаимодействия компонентов в исследованных системах сорбент–сорбат механизмы растворения НМС в полимерах I и II существенно отличаются. По-видимому, это связано с тем, что в случае сорбента I наличие объемного заместителя приводит к образованию более рыхлой, чем у сорбента II аморфной фазы, среднестатистический размер полостей в которой значительно превышает размеры молекул исследуемых НМС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петропавловский Г.А. Гидрофильные замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988.
- Блохина С.В., Алексеева О.В., Ольхович М.В., Лоханова А.В. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2095.
- Гриншпан Д.Д. Неводные растворители целлюлозы. Минск: Университетское, 1991.
- Зазулина З.А., Дружинина Т.В., Конкин А.А. Основы технологий химических волокон. М.: Химия, 1985.
- Завадский А.Е., Захарова И.М., Жукова З.Н. // Хим. волокна. 1998. № 1. С. 7.
- Калиновски Е., Урбаччик Г.В. Химические волокна. М.: Легкая индустрия, 1966.
- Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Лейбница Э. М.: Мир, 1988.
- Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983.
- Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971.
- Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
- Николаев А.В., Яковлев И.И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука, 1975.
- Хроматография и термодинамика / Под ред. Стрыека Р., Ямпольского Ю.П. Варшава: Институт физ. химии АП ПНР, 1986.
- Блохина С.В., Алексеева О.В., Прусов А.Н., Ольхович М.В., Лоханова А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 12. С. 2099.
- Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984.

**Thermodynamic Study of Dissolution
of Low-Molecular-Mass Compounds in Cellulose Esters**

S. V. Blokhina*, A. V. Baranov*, M. V. Ol'khovich*, A. V. Sharapova*, and A. E. Zavadskii**

*Institute of Chemistry of Solutions, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademicheskaya 1, Ivanovo, 153045 Russia

**Ivanovo University of Chemical Technology,
pr. Engel'sa 7, Ivanovo, 153001 Russia

Abstract—Thermodynamic parameters of dissolution of *n*-alcohols (C_1 - C_4), isobutyl alcohol, acetone, acetonitrile, and isoamyl alcohol in amorphous structures of cellulose esters were studied by the reversed-phase gas chromatography. It was shown that the sorption of low-molecular-mass substances in cellulose trifluoroacetate occurs mainly in the cavities between associates, whereas the sorption in cellulose diacetate proceeds by the clathrate mechanism. Close similarity of the chemical nature of interaction between components was established for the systems studied.