

УДК 541.64:532.7:547.458.82

СТЕХИОМЕТРИЯ СОЛЬВАТАЦИИ В РАСТВОРАХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2000 г. Д. В. Плешаков, Ю. М. Лотменцев

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 23.09.99 г.
Принята в печать 29.11.99 г.

Рассмотрены параметры, определяющие термодинамическую совместимость эфиров целлюлозы с растворителями и пластификаторами. Показано, что в случае образования сольватных связей одним из основных факторов, влияющих на термодинамическую совместимость, является стехиометрия сольватации, т.е. количество молекул растворителя, сольватирующих одно глюкопиранозное кольцо эфира целлюлозы. Проведена оценка величины стехиометрии сольватации для ряда растворов эфиров целлюлозы. Предложено уравнение, устанавливающее взаимосвязь между стехиометрией сольватации и пределом совместимости.

Изучение термодинамической совместимости эфиров целлюлозы с различными растворителями было целью работ многочисленных авторов [1–10]. Для большинства систем было показано, что определяющий вклад в свободную энергию смешения ΔG вносят межмолекулярные взаимодействия. В этом случае отрицательный знак свободной энергии смешения обусловлен отрицательной величиной энталпии смешения, в то время как отрицательная энтропия смешения приводит к уменьшению по модулю величины ΔG . В работе [10], посвященной исследованию термодинамической совместимости НЦ с нитроэфирами, было показано, что, экспериментально определив термодинамические функции смешения и предел совместимости пластификатора с полимером, можно рассчитать стехиометрию сольватации, т.е. количество молекул пластификатора или растворителя, сольватирующих одно глюкопиранозное кольцо НЦ. В настоящей работе связь между пределом совместимости и стехиометрией сольватации проиллюстрирована на примере более широкого ряда систем эфир целлюлозы–растворитель.

Для парциальной мольной энтропии смешения растворителя с эфиром целлюлозы можно записать следующее выражение [10]:

$$\Delta \bar{S}_1 = \Delta \bar{S}_1^{lq} + n_s (\Delta \bar{S}_1^{0s} - \Delta \bar{S}_1^{lq}) = \Delta \bar{S}_1^{lq} + \Delta S_1^s, \quad (1)$$

где $\Delta \bar{S}_1^{lq}$ – парциальная мольная энтропия смешения растворителя для раствора полимера с полуожесткими макромолекулами; $\Delta \bar{S}_1^{0s}$ – парциальная мольная энтропия сольватации чистого растворителя; n_s – парциальная доля сольватированного растворителя, т.е. растворителя, связанного сольватными связями с макромолекулами эфира целлюлозы (авторы ввели этот термин по аналогии с определением парциальных величин в химической термодинамике); ΔS_1^s – изменение энтропии при переходе доли растворителя n_s в растворе из несолватированного в сольватированное состояние.

В работе [10] были выбраны такие граничные условия для n_s :

$$\begin{aligned} n_s &= 1 \quad \text{при } \Phi_2 = 1 \\ n_s &= 0 \quad \text{при } \Phi_2 = \Phi_2^s \end{aligned} \quad (2)$$

(Φ_2 – объемная доля полимера в растворе).

Из условий (2) следует, что при высокой концентрации полимера практически весь растворитель находится в сольватированном состоянии. При $\Phi_2 = \Phi_2^s$ исчерпывается возможность образования термодинамически выгодных сольватных связей. В диапазоне $1 > \Phi_2 > \Phi_2^s$ в растворе существует

вует термодинамическое равновесие между сольватированными и свободными молекулами растворителя. Аналитическое выражение для $n_s = f(\phi_2)$ было получено в виде полинома по ϕ_2 [10]

$$h_s = a\phi_2 + (1-a)\phi_2^2, \quad (3)$$

где $a = \phi_2^s / (\phi_2^s - 1)$.

Выражение (3) справедливо для НЦ, пластифицированной нитроэфирами. Однако, как будет показано ниже, его использование позволяет получить корректные результаты и для других систем эфир целлюлозы–растворитель.

Опуская математические преобразования (см. работу [10]), запишем уравнение, связывающее количество сольватированного растворителя и концентрацию раствора:

$$V_s = \frac{V}{V+1}(1-a) + a \ln(V+1) \quad (4)$$

Здесь $V = (1-\phi_2)/\phi_2$ и V_s – общий объем и объем сольватированного растворителя, приходящийся в растворе на единицу объема полимера.

Значение V_s^Σ , соответствующее пределу сольватации, вычисляется по формуле (4) при условии $V = (1-\phi_2^s)/\phi_2^s$. Если выразить величины a и V через ϕ_2^s , то уравнение для V_s^Σ можно записать следующим образом:

$$V_s^\Sigma = 1 + \frac{\phi_2^s}{(1-\phi_2^s)} \ln \phi_2^s \quad (5)$$

Стехиометрию сольватации z можно рассчитать по формуле

$$z = \frac{d_1 M_z V_s^\Sigma}{d_2 M_1} = \frac{\bar{V}_z}{\bar{V}_1} V_s^\Sigma, \quad (6)$$

где d_1, d_2 – плотности растворителя и полимера соответственно; M_1 – молекулярная масса растворителя; M_z – молекулярная масса глюкопиранозного кольца эфира целлюлозы; \bar{V}_1, \bar{V}_z – парциальные мольные объемы растворителя и глюкопиранозного кольца соответственно.

В работе [10] было показано, что концентрационный предел сольватации ϕ_2^s практически совпадает с пределом растворимости пластификатора в полимере ϕ_2^s . Следовательно, чтобы вычислить стехиометрию сольватации по формулам (5) и (6),

необходимо располагать информацией о пределе растворимости ϕ_2^s . Что касается отношения мольных объемов \bar{V}_1 и \bar{V}_z , то его легко рассчитать пользуясь справочными данными о характеристиках полимера и растворителя.

Результаты расчета величины z для тринадцати различных систем эфир целлюлозы–растворитель представлены в таблице. Все системы, для которых были получены значения параметра z , можно разделить на несколько групп. В первую группу можно выделить НЦ, пластифицированную нитроэфирами. Для этих систем величина z близка к 0.5, т.е. одна молекула пластификатора сольватирует два глюкопиранозных кольца НЦ. Механизм сольватации НЦ нитроглицерином, диэтиленгликольдинитратом (ДЭГДН) и триэтиленгликольдинитратом (ТЭГДН) обсуждался в работах [1, 10]. Было высказано предположение, что наиболее вероятной сольватной связью является водородная связь между “кислым” атомом водорода нитроэфира и кислородным мостиком между глюкопиранозными кольцами НЦ. Очевидно, такой же механизм сольватации возможен для 2,2'-динитроксиэтилнитрамина (ДИНА). В составе ДЭГДН, ТЭГДН и ДИНА есть два “кислых” атома водорода, каждый из которых может образовывать сольватную связь. Что касается нитроглицерина, то в этом случае в процессе сольватации участвуют два из трех “кислых” атомов водорода.

Из результатов, представленных в таблице, видно, что стехиометрия сольватации эфиров целлюлозы триацетином (ТА) зависит от природы полимера. Так, для системы НЦ–ТА параметр $z = 0.33$, т.е. каждая сложноэфирная группа ТА образует сольватную связь с одним глюкопиранозным кольцом НЦ. Для системы диацетат целлюлозы (ДАЦ)–ТА величина $z \approx 0.5$. В этом случае, как и в системе НЦ–нитроглицерин, сольватные связи образуют две из трех сложноэфирных групп пластификатора.

Предел термодинамической совместимости ϕ_2^s для НЦ и ДАЦ, пластифицированных нитроэфирами и ТА, практически не изменяется в диапазоне температур, указанном в таблице. Выбор границ температурного интервала, в котором была исследована термодинамическая совместимость НЦ с жидким ДИНА, обусловлен тем, что при 50.5°C ДИНА переходит в кристаллическое состояние, а при температурах выше 80°C начинает интенсивно разлагаться.

Рассмотрим теперь растворы производных целлюлозы, для которых параметр $z \geq 1$ (табли-

Связь между пределом растворимости и стехиометрией сольватации для растворов эфиров целлюлозы

Полимер	Растворитель или пластификатор	Температура, °C	Предел растворимости ϕ_2''	Стехиометрия сольватации z
НЦ	ТА	5–25	0.41 [7]	0.33
	ДНДЭГ	20–40	0.37 [10]	0.46
	ДНТЭГ	20–40	0.29 [10]	0.44
	ДИНА	55–70	0.31*	0.54
	Нитроглицерин	20–40	0.29 [9, 10]	0.55
ДАЦ	ТА	5–25	0.29 [8]	0.53
ЭЦ	Акриловая кислота	40	0.38 [6]	1.2
	Уксусная кислота	25	0.46 [3]	1.2
	Дихлоруксусная кислота	25	0.38 [3]	1.0
ОПЦ	Диметилацетамид	25	0.47 [3]	1.0
	Уксусная кислота	25	0.37 [3]	2.0
	Дихлоруксусная кислота	25	0.23 [3]	1.9
	Вода	25	0.51 [3]	4.7

*Непубликовавшиеся ранее данные о термодинамической совместимости НЦ с ДИНА были получены А.А. Колодкиным в МХТИ им. Д.И. Менделеева.

ца). Растворы этилцеллюлозы (ЭЦ) с акриловой, уксусной и дихлоруксусной кислотами, а также система оксипропилцеллюлоза (ОПЦ)–ДМАА характеризуются параметром z , близким к единице. Для растворов ОПЦ с уксусной и дихлоруксусной кислотами стехиометрия сольватации близка к двум, а для системы ОПЦ–вода – к пяти. Диаграммы фазового состояния, полученные в работах [3, 5, 6], состоят из изотропной и анизотропной областей, причем анизотропная область сужается с ростом температуры. Как и предсказывает теория [11–13], между изотропной и анизотропной областями существует узкая двухфазная область [3, 6]. Значения предела растворимости ϕ_2'' , приведенные в таблице, соответствуют границе между двухфазной областью и полностью анизотропным раствором. Вид диаграмм фазового состояния [3, 5, 6] позволяет сделать вывод о том, что при температурах, близких к комнатной, величина ϕ_2'' меняется слабо.

Таким образом, значения параметра z , представленные в таблице, близки к эквимольным отношениям 1/3; 0.5; 1; 2 и 5. Отклонения от экви-

мольных значений могут быть связаны как с экспериментальными погрешностями при определении предела совместимости, так и с допущениями, принятыми при выводе уравнений (5) и (6).

После несложных преобразований из уравнений (5) и (6) можно получить приближенное аналитическое выражение, связывающее предел совместимости с параметрами z и \bar{V}_1/\bar{V}_z

$$\phi_2'' \approx 1 - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_z} z \quad (7)$$

Из этого выражения следует, что термодинамическая совместимость эфира целлюлозы и растворителя возрастает при увеличении z и отношения \bar{V}_1/\bar{V}_z . Уравнение (7) хорошо согласуется с результатами работы [2], в которой для растворов ДАЦ в пятнадцати растворителях было эмпирически установлено, что концентрация полимера, соответствующая появлению анизотропной фазы (т.е. границе между изотропной фазой и двухфазной областью), линейно снижается с увеличением парциального мольного объема растворителя.

В отличие от известного уравнения Флори [11] и других [12, 13] выражение (7) не учитывает взаимосвязь между пределом совместимости и степенью асимметрии макромолекул. Чтобы оценить влияние асимметрии макромолекул на фазовое равновесие, рассмотрим более подробно выражение для химического потенциала растворителя в растворах производных целлюлозы и проведем оценку параметров фазового равновесия, используя решеточную теорию Флори.

В соответствии с выводами, сделанными в работе [10], для парциальной мольной энталпии растворителя будет справедливо

$$\Delta \bar{H}_1 = \Delta \bar{H}_1^f + n_s (\bar{H}_1^s - \bar{H}_1^f) = \Delta \bar{H}_1^f + \Delta H_1^s, \quad (8)$$

где $\Delta \bar{H}_1^f$ – парциальная мольная энталпия смешения несольватированного растворителя; \bar{H}_1^f и \bar{H}_1^s – парциальные мольные энталпии растворителя в растворе в несольватированном и сольватированном состоянии; ΔH_1^s – изменение энталпии при переходе доли растворителя n_s из несольватированного в сольватированное состояние.

Свободные и сольватированные молекулы растворителя находятся в термодинамическом равновесии. Поэтому

$$\Delta H_1^s = T \Delta S_1^s \quad (9)$$

Используя уравнения (1), (8) и (9), можно получить выражение для химического потенциала растворителя

$$\Delta \mu_1 = \Delta \bar{H}_1^f - T \Delta \bar{S}_1^{lq}$$

Величина $\Delta \bar{H}_1^f$ характеризует относительно слабые межмолекулярные взаимодействия, не приводящие к образованию сольватных связей. Можно предположить, что такое взаимодействие возможно в том случае, если хотя бы часть полярных групп полимерной цепи не экранирована сольватированными молекулами растворителя. Следовательно,

$$\Delta \bar{H}_1^f < 0 \text{ при } \phi_2 > \phi_2^s$$

$$\Delta \bar{H}_1^f \approx 0 \text{ при } \phi_2 \leq \phi_2^s$$

Используя соотношения решеточной теории растворов и уравнения (4) и (5), для диапазона $\phi_2 > \phi_2^s$, получим

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_1^f &= RT \chi_1 \phi_2^2 \\ \chi_1(\phi_2) &= \frac{\Delta \bar{H}_1^{0f}}{RT} \left(1 - \frac{V_s}{V_s^\Sigma} \right) \phi_2, \end{aligned} \quad (10)$$

где χ_1 – параметр Хаггинса, $\Delta \bar{H}_1^{0f}$ – парциальная мольная энталпия относительно слабых взаимодействий между растворителем и чистым полимером.

Уравнения фазового равновесия решеточной теории Флори для полужестких макромолекул [11] примут в данном случае следующий вид:

$$\begin{aligned} \ln(1 - \phi_2') + \left(1 - \frac{1}{x} \right) \phi_2' &= \\ = -\ln \left(1 + \frac{\phi_2''}{x(1 - \phi_2')} \right) + \chi_1(\phi_2'') \phi_2''^2 & \\ \ln \phi_2' + (x - 1) \phi_2' + (x - 2) \ln(1 - f) - \ln(z_l/2) &= \\ = -\ln \left(\frac{1}{x} + \frac{(1 - \phi_2'')}{\phi_2''} \right) + x \chi_1(\phi_2'') (1 - \phi_2'')^2 & \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь x и f – степень асимметрии и равновесная степень изогнутости макромолекул; z_l – координционное число квазикристаллической решетки; ϕ_2' и ϕ_2'' – равновесная концентрация полимера в изотропной и анизотропной фазах.

Результаты решения системы уравнений (11), с учетом выражения (10), представлены на рис. 1. Вычисления были выполнены для диапазона значений x и f , характерного для производных целлюлозы [4, 5, 10, 14, 15]. Из полученных данных видно, что при значениях $\Delta \bar{H}_1^{0f}$ соответствующих 15–25% от энергии водородной связи $>\text{O}\cdots\text{H}-$ предел совместимости ϕ_2'' отвечает пределу сольватации ϕ_2^s и практически не зависит от параметров, определяющих гибкость макромолекул. Степень асимметрии и равновесная степень изогнутости цепей влияют только на ширину двухфазной области.

Таким образом, результаты настоящей работы позволяют сделать вывод, что в случае образования сольватных связей между эфиrom целлю-

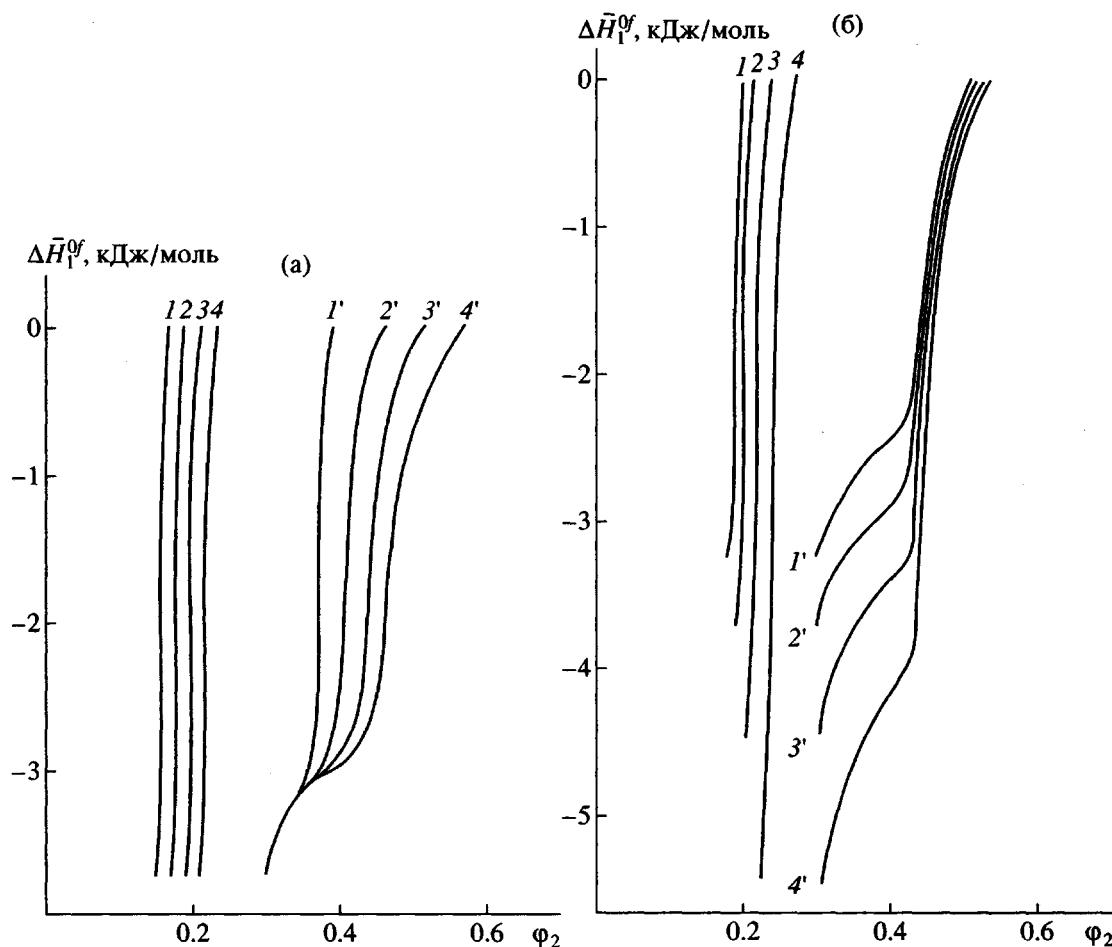


Рис. 1. Зависимости равновесных составов изотропной ($1-4$) и анизотропной ($1'-4'$) фаз от величины $\Delta\bar{H}_1^{0f}$.
 $\varphi_2^s = 0.3$; $z_l = 12$ [5]. а: $x = 30, f = 0.06 (1, 1'), 0.08 (2, 2'), 0.1 (3, 3')$ и $0.12 (4, 4')$; б: $f = 0.1; x = 35 (1, 1'), 30 (2, 2'), 25 (3, 3')$ и $20 (4, 4')$.

лозы и растворителем вклад асимметрии макромолекул в расположение бинодали на диаграмме фазового состояния не является полностью определяющим. Поэтому для правильной интерпретации результатов исследования термодинамической совместимости целесообразно принимать во внимание сольватационные взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dubar J. Contribution a l'étude des interactions entre les nitrocelluloses et la nitroglycerine avec divers solvants. Deuxieme These. Paris: Universite de Paris, 1969.
2. Aharoni S.M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 56. № 7. P. 237.
3. Bheda J., Fellers J.F., White J.L. // Colloid and Polym. Sci. 1980. V. 258. № 12. P. 1335.
4. Werbowyj R.S., Gray D.G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 69.
5. Dayan S., Maissa P., Vellutini M.J., Sixou P. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1982. V. 2. № 1. P. 33.
6. Nishio J., Susuki S., Takanashi T. // Polym. J. 1985. V. 17. № 6. P. 753.
7. Рабинович И.Б., Хлюстова Т.Б., Мочалов А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1724.
8. Рабинович И.Б., Петъков В.И., Зарудаева С.С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1817.
9. Lotmentsev Yu.M., Pleshakov D.V. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1997. V. 22. P. 203.
10. Плещаков Д.В., Лотменцев Ю.М., Shao ZiQiang, Кондакова Н.Н., Лукашев А.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 519.
11. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.

12. *Khokhlov A.R.* // Phys. Lett. A. 1978. V. 68. № 1.
13. *Khokhlov A.R., Semenov A.N.* // Physica. A. 1981. V. 108. № 2/3. P. 546.
14. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платова Н.А. М.: Химия, 1988.
15. Барменев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.

Stoichiometry of Solvation in Solutions of Cellulose Esters

D. V. Pleshakov and Yu. M. Lotmentsev

Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

Abstract—Parameters controlling the thermodynamic compatibility of cellulose esters with solvents and plasticizing agents were examined. It was shown that when the solvate bonds are formed, the stoichiometry of solvation, that is, the number of solvent molecules solvating glucopyranose ring of cellulose ester is the main factor affecting the thermodynamic compatibility. For several solutions of cellulose esters, the stoichiometry of solvation was estimated. An equation relating the stoichiometry of solvation to the limit of compatibility was suggested.