

УДК 541.64:547.458.82

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК И РАСТВОРОВ СОЛЕВЫХ ФОРМ СУЛЬФАТА АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2005 г. С. М. Третьякова*, Н. Г. Щиганкова*, А. Ф. Селевич*, Г. Н. Клавсуть**,
Т. А. Савицкая***, Д. Д. Гриншпан*

*Учреждение Белорусского государственного университета,
Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
220050 Минск, пр. Ф. Скорины, 4

**Минская центральная таможня, Центральная таможенная лаборатория
220046 Минск, ул. Холмогорская, 57

***Белорусский государственный университет
220050 Минск, ул. Ленинградская, 14

Поступила в редакцию 15.06.2004 г.
Принята в печать 09.12.2004 г.

Реакцией ионного обмена получены различные солевые формы сульфата ацетата целлюлозы, содержащие Li^+ , Na^+ , K^+ и Ca^{2+} в качестве компенсирующих катионов. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ полученных образцов сульфата ацетата целлюлозы проведен в интервале 15–300°C. На термогравиметрических кривых и кривых ДТГ для всех образцов обнаружены эндотермический эффект (85–95°C), связанный с дегидратацией образцов, и экзотермический эффект (197–250°C), обусловленный реакциями термоокислительной деструкции сульфата ацетата целлюлозы. Установлено, что термическая стабильность пленок сульфата ацетата целлюлозы закономерно возрастает при увеличении размера и заряда противоиона. Выдвинуто предположение о том, что способность солевой формы сульфата ацетата целлюлозы к проявлению лиотропного мезоморфизма определяется структурой воды в ближнем окружении компенсирующих противоионов.

ВВЕДЕНИЕ

Нами впервые синтезирован и выделен из растворов в форме литиевой, натриевой, калиевой и кальциевой солей сульфат ацетат целлюлозы (**САЦ**) – полимерный электролит, содержащий в каждом ангидроглюкозном звене ацетатные и сульфатные группы.

Синтезированная натриевая соль сульфата ацетата целлюлозы (Na^+ -САЦ) обладает чрезвычайно высокой растворимостью в воде (до 60 мас. %) и способна к образованию в водных растворах высокоупорядоченных структур ЖК-природы. При помощи метода поляризационно-оптической микроскопии в концентрированных растворах Na^+ -САЦ (>42 мас. %) нами были четко зафиксированы упорядоченные структурные образования, распределенные в изотропной среде в виде кольцевых сферолитов, диаметр которых изменяется от 10 до 50 мкм. При увеличении содержа-

ния полимера в растворе сферолиты агрегируют и дают более сложные в структурном отношении образования, такие как, например, сферолитные ленты, структуры типа “отпечатков пальцев”, а также дендритоподобные структуры, особенно характерные для кальциевой соли САЦ. Установлено, что структурные особенности растворов Na^+ -САЦ при изменении концентрации коррелируют с результатами реологических исследований. Форма кривых течения (наличие предела текучести, отсутствие области постоянной вязкости), экстремальный характер концентрационной и температурной зависимостей сдвиговой вязкости также подтверждают факт перехода в ЖК-состояние водных растворов Na^+ -САЦ. Зависимость сдвиговой вязкости от концентрации имеет характерный для мезофазных систем максимум при концентрации 52.5 мас. %, соответствующей переходу к полностью анизотропному раствору. Высота максимума уменьшается при увеличении скорости сдвигового деформирования, что свидетельствует о самопроизвольном характере упоря-

E-mail: grinshpan@bsu.by (Третьякова Светлана Михайловна).

дочения в концентрированных растворах Na^+ -САЦ в отсутствие внешних воздействий [1].

Аналогичные закономерности установлены и для растворов литиевой и кальциевой солей, в то время как для растворов калиевой соли реологические критерии перехода в ЖК-состояние не были обнаружены. В отличие от растворов Li^+ - Na^+ - Ca^{2+} -САЦ, растворы K^+ -САЦ были однофазными и изотропными во всем исследованном интервале концентраций (1–52 мас. %) [2].

Неодинаковым оказалось и поведение различных солевых форм САЦ при нагревании. Например, при выделении H^+ -формы САЦ в процессе лиофильной сушки было обнаружено, что уже при 10°C начинается интенсивный процесс деструкции полимера и гидролиза его сложноэфирных связей, в результате чего получение H^+ -САЦ в твердом виде осуществить практически не удалось. Сульфат ацетат целлюлозы, содержащий в качестве компенсирующих противоионов ионы щелочных и щелочноземельных металлов, оказался в этих условиях значительно устойчивее, чем его "кислая" форма.

Для установления характера поведения различных солевых форм САЦ при термическом воздействии был проведен комплекс исследований с помощью методов ТГ, ДТГ, ДТА и ДСК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфат ацетат целлюлозы получали методом гомогенного синтеза и выделяли из водных растворов в твердом виде в четырех солевых формах (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) и затем механически измельчали в порошок. Порошок перед растворением дополнительно высушивали в течение 2–3 ч при $60 \pm 2^\circ\text{C}$ и хранили при относительной влажности 2.5%. Степень замещения САЦ как по сульфатным, так и по ацетатным группам была практически одинакова и составляла 0.8–1.0 по каждому компоненту. Пленки различных солевых форм САЦ получали из их концентрированных растворов (42–58 мас. %) методом полива на обезжиренную зеркальную поверхность с последующим испарением воды на воздухе при комнатной температуре. Полученные тонкие пленки высушивали и хранили в тех же условиях, что и исходные порошки солевых форм САЦ.

Для определения влажности образцов САЦ навеску препарата массой ~0.5000 г помещали в предварительно взвешенный бокс и сушили в вакууме при 62.5°C над P_2O_5 до постоянной массы.

Кривые ТГ, ДТГ, ДТА записывали на дериватографе OD-103 МОМ (Венгрия) при динамическом режиме нагревания со скоростью 5 град/мин в воздушной атмосфере в области 15–300°C. В более узком температурном интервале 15–60°C теплоту эндотермических процессов определяли методом ДСК на термоанализаторе "Mettler FP-90" с приставкой "Mettler FP-85" и программным обеспечением FP-99 со скоростью сканирования 5 град/мин.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре "FT-IR Spectrum 1000" ("Perkin Elmer"). Образцы для записи готовили в виде пленок толщиной 3–7 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При нагревании пленочных образцов Li^+ - Na^+ - K^+ - Ca^{2+} -форм САЦ со скоростью 5 град/мин в области 15–300°C уже при 20–30°C (T_b) наблюдалось уменьшение массы dm (табл. 1). При дальнейшем повышении температуры проявлялся эндотермический эффект с максимальной скоростью потери массы при 85–95°C (T_{\max}), который заканчивался при 160–180°C (T_k). Фактические потери массы, сопровождающие данный процесс, составляют 15–18%, что заметно превышает содержание сорбированной влаги в пленках, равное 8–12%. Вполне вероятно, что в этом температурном интервале происходит не только удаление поверхностно сорбированной влаги из образца полимера, но и процессы, приводящие к удалению "криSTALLизации" воды из ближнего окружения катионов.

Для последнего процесса нами по методу Фримана–Кэрролла [3] были оценены эффективные значения энергии активации E_a . Результаты расчетов активационных параметров показывают (табл. 1), что значения E_a закономерно уменьшаются при переходе от литиевой к калиевой форме САЦ, что коррелирует с уменьшением степени гидратации ионов металлов в ряду Li^+ - Na^+ - K^+ [4, 5].

При дальнейшем нагревании в области 160–300°C обнаруживался второй процесс потери массы,

Таблица 1. Термические характеристики пленочных образцов солевых форм САЦ

Компенсирующий противоион	Объем гидратированного иона $\bar{V}_{\text{гидр}}$, см ³ /моль	Число гидратации [4] n	$T_{\text{н}}$, °C	$T_{\text{макс}}$, °C	T_{k} , °C	$dm, \%$	E_a , кДж/моль	$T_{\text{н}}$, °C	$T_{\text{макс}}$, °C	T_{k} , °C	$dm, \%$	Температура потери массы, °C
			эндотермический эффект				экзотермический эффект					
Ca ²⁺	156.7	10	20	85	180	15	19.7	210	250	255	23	245 267
Li ⁺	125.9	8	22	85	160	18	24.1	182	197	237	35	177 187
Na ⁺	109.0	6	25	87	180	15	16.5	185	212	220	29	205 225
K ⁺	94.4	5	30	95	165	15	15.1	207	215	225	11	215 257
								232	250	255	16	

сопровождавшийся уже выделением тепла (экзотермический эффект), что можно связать с термоокислительной деструкцией полимерной цепи и образованием низкомолекулярных продуктов окисления [6–8]. Поскольку на кривых ДТА наблюдался ряд взаимно перекрывающихся эффектов, разделение которых представляет значительные трудности, в качестве критерия оценки термостабильности пленок различных солевых форм САЦ мы выбрали кривые ТГ и ДТГ (рис. 1). Из данных рис. 1 и табл. 1 следует, что при переходе от литиевой к натриевой, калиевой, а затем и к кальциевой форме САЦ значения температуры $T_{\text{макс}}$, соответствующей максимальной скорости потери массы при термоокислении, а также температур, при которых образцы теряют соответственно 20 и 40% своей массы, закономерно возрастают. Наиболее устойчивыми к окислению и деструкции оказались образцы K⁺-САЦ и Ca²⁺-САЦ. Например, для калиевой формы САЦ при ее нагревании были зафиксированы даже не один, а два экзотермических пика с $T_{\text{макс}} = 215$ и 250°C.

Нами была проведена оценка термодинамической жесткости макромолекулы САЦ в различных солевых формах, количественной характеристикой которой является длина сегмента Куна A, в соответствии с методикой [9] (табл. 2). Это позволило рассчитать по уравнению Флори [10] концентрацию полимера в растворе, при которой может реализоваться ЖК-упорядоченность. Установлена вполне удовлетворительная корреляция между теоретически рассчитанными $c_{\text{расчет}}$ и определенными экспериментально $c_{\text{эксп}}$ концентрациями, соответствующими первоначальному появлению мезофазы в концентрированных растворах для Li⁺, Na⁺- и Ca²⁺-САЦ. В то же время в

случае K⁺-САЦ способность полимера к лиотропному мезоморфизму отсутствует. Этот факт, а также низкие значения термодинамической жесткости полимерной цепи K⁺-САЦ мы попытались объяснить влиянием природы катиона на "структур" воды в его окружении.

Известно, что молекулы воды вблизи ионогенных групп полимера ведут себя иначе, чем в чисто "водных" ассоциатах. Эта гидратная вода является упорядоченной и способной образовывать кластеры с определенной поверхностью и формой [11]. По-видимому, процессы разрушения и возникновения новых водородных связей в таких кластерах и обусловливают обнаруженные нами небольшие эндотермические эффекты при 18–20°C на кривых ДСК, записанных для воздушно-сухих порошковых форм натриевой ($dH = -4$ Дж/г)

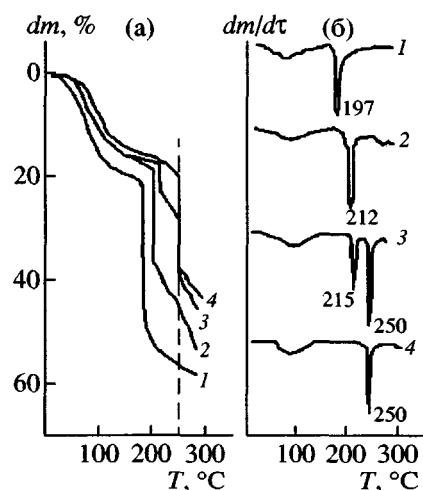


Рис. 1. Кривые ТГ (а) и ДТГ (б) пленочных образцов сульфата ацетата целлюлозы в литиевой (1), натриевой (2), калиевой (3) и кальциевой формах (4).

Таблица 2. Рассчитанные и экспериментальные значения критической концентрации перехода в ЖК-состояние различных солевых форм САЦ

Противоион	$c_{\text{пред.}}, \text{мас. \%}$	Длина сегмента Кунна А, Å	Осьевое отношение χ	Объемная доля полимера $\Phi_2, \text{расчет}$	$c_{\text{расчет}}, \text{мас. \%}$	$c_{\text{эксп.}}, \text{мас. \%}$
Li^+	70	200	26.7	0.28	39	35
Na^+	60	220	28.5	0.26	37	42
Ca^{2+}	55	240	29.5	0.25	36	30
K^+	52	125	15.8	0.44	57	Не обнаружено

и калиевой ($dH = -3$ Дж/г) солей САЦ (рис. 2, кривые 5 и 6). При этой же температуре, но существенно большие по абсолютной величине эндотермические эффекты ($dH = -6 \dots -11$ Дж/г) были зафиксированы нами и для растворов Na^+ -САЦ, содержащих 42–58 мас. % полимера (табл. 3 и рис. 2, кривые 1–4). Указанный концентрационный интервал соответствует такому состоянию раствора Na^+ -САЦ, при котором образуется анизотропная ЖК-фаза. На наш взгляд, существенную роль в формировании ЖК-структур изучаемого полизелектролита в различных солевых формах могут играть разные виды “упаковок” воды в кластерах,

которые либо способствуют самоупорядочению полимера при достижении им определенной концентрации в растворе (как, например, в случае литиевой, натриевой и кальциевой солей), либо препятствуют этому процессу (как в случае K^+ -САЦ). Так, наблюдаемый эндотермический пик на ДСК-термограммах растворов Na^+ -САЦ можно связать с частичным разрушением упорядоченной структуры ЖК-доменов за счет увеличения подвижности молекул воды в гидратных оболочках полимерных ионов. На связь эндоэффекта со степенью анизотропии в растворе указывает, в частности, зафиксированный нами факт многократного возрастания величины эндоэффекта от -11 до -77 Дж/г у образца раствора Na^+ -САЦ с концентрацией 58 мас. %, предварительно прогретого до 60°C и затем охлажденного до 15°C . Поляризационно-микроскопическое исследование образцов данного раствора и раствора Na^+ -САЦ, не подвергнутого аналогичной обработке, показало, что объемная доля упорядоченной фазы существенно больше в первом случае.

Можно предположить, что способность той или иной солевой формы САЦ к формированию ЖК-фазы помимо общепринятых критериев непосредственно связана со степенью структурирования молекул воды в окружении катиона. Согласно Frank [12, 13], в окрестности находящегося в растворе иона можно выделить три зоны, различающихся состоянием находящихся в них молекул воды: зона “замороженной” (структурированной) воды A, в которой связь между ионами и молекулами воды прочнее, чем связь между молекулами воды в отсутствие иона; зона “разупорядоченной” (деструктурированной) воды B, в которой молекулы воды подвергаются примерно одинаковому по величине, но разному по направлению ориентирующему влиянию со стороны соседних молекул воды и со стороны иона; зона C, в которой вода сохраняет обычную свойственную ей структуру. Для ионов с высокой плотностью заряда, к которым относятся многозарядные ионы (Ca^{2+}), а также однозарядные ионы малых размеров, такие как Li^+ , Na^+ , характерно упрочнение структуры воды за пределами первого гидратного слоя, т.е. расширение зоны A за счет зоны B. Это способствует образованию устойчивых гидратов и упорядоченной ассоциации макромолекул САЦ, завершающейся переходом в ЖК-со-

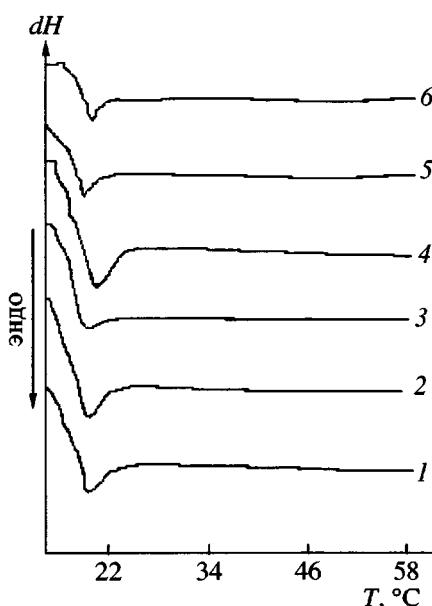


Рис. 2. Кривые ДСК водных растворов Na^+ -САЦ концентрации 42 (1), 50 (2), 52 (3) и 58 мас. % (4), а также исходных порошков Na^+ -САЦ (5) и K^+ -САЦ (6) с влажностью 12%.

Таблица 3. Характеристики эндотермического процесса для растворов Na^+ -САЦ различной концентрации

Концентрация раствора, мас. %	dH , Дж/г	T_b , °C	T_{\max} , °C	T_k , °C
42	-7	15.2	18.9	25.0
50	-10	15.7	19.2	26.5
52	-6	16.0	19.2	24.7
58	-11	16.3	20.3	27.7

Таблица 4. Основные полосы в ИК-спектрах ионных форм сульфата ацетата целлюлозы

Противоион солевой формы САЦ	Полосы поглощения, см ⁻¹				
	ν_{OH}	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	$\delta_{\text{H}-\text{O}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{S}}$
Ca^{2+}	3460	1723	1642	1245	818
Li^+	3489	1729	1642	1242	816
Na^+	3494	1733	1639	1232	806
K^+	3500	1732	1641	1242	801
			1572		

стояние. В случае ионов с малой плотностью заряда (крупные однозарядные, к которым относится ион K^+) взаимодействие их с молекулами воды может оказаться сравнительно слабым даже в первом гидратном слое, так что зона “разрушенной” структуры воды *B* расширяется за счет зоны *A*. Поэтому для калиевой соли САЦ вследствие так называемой “отрицательной” гидратации ионов калия высокая степень сближения и упорядочения макромолекул становится, по-видимому, невозможной, и ЖК-состояние не формируется.

О разрушающем воздействии иона калия на структуру воды косвенно можно судить и по ИК-спектрам (табл. 4). Так, только для калиевой соли САЦ вместо одиночной полосы поглощения, соответствующей “связанной” воде ($\nu = 1639-1640 \text{ см}^{-1}$), обнаруживаются две полосы с $\nu = 1641$ и 1572 см^{-1} . Согласно литературным данным, более низкая частота деформационного колебания группы $\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}$ ($1550-1570 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с частотой такого колебания индивидуальных молекул воды связана с тем, что фрагмент группы OH не образует водородных связей с окружением [5, 14].

Таким образом, впервые были определены основные термические характеристики пленок

различных солевых форм сульфата ацетата целлюлозы. Установлено, что их термостабильность изменяется следующим образом: Li^+ -САЦ < Na^+ -САЦ < K^+ -САЦ < Ca^{2+} -САЦ.

Совместный анализ данных ТГ, ДТГ, ДСК и ИК-спектроскопии позволил сделать предположение о том, что помимо поверхностно сорбированной воды в состав солевых форм САЦ входит “кристаллизационная” вода, и уровень ее упорядоченности в окружении противоионов определяет возможность реализации ЖК-порядка в концентрированных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гриншпан Д.Д., Цыганкова Н.Г., Третьякова С.М., Савицкая Т.А. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 1. С. 137.
- Tret'yakova S., Grinshpan D., Tsygankova N., Savitskaya T., Makarevich S. // Materials Chemistry: Frontiers and Interfaces. Sheffield, UK, P. 64.
- Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия, 1990.
- Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987.
- Макатун В.Н. Химия неорганических гидратов. Минск: Наука и техника, 1985.
- Рожкова О.В., Мясоедова В.В., Крестов Г.А. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 9. С. 2163.
- Рожкова О.В., Мясоедова В.В., Крестов Г.А. // Хим. волокна. 1986. № 4. С. 28.
- Сидиков А.С., Рахмонбердиев Г.Р., Арсланов Ш.С. // Химия природ. соед. 1997. № 5. С. 703.
- Папков С.П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 11. С. 869.
- Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
- Вода в полимерах / Под ред. Роуленда С. М.: Мир, 1984.
- Frank H.S., Evans W. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. № 11. P. 507.
- Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985.
- Водородная связь / Под ред. Соколова Н.Д. М.: Наука, 1981.

Thermal Properties of Films and Solutions of Cellulose Sulfate Acetate Salt Forms

S. M. Tret'yakova*, N. G. Tsygankova*, A. F. Selevich*, G. N. Klavsut**,
T. A. Savitskaya***, and D. D. Grinshpan*

*Institute of Physicochemical Problems, Belarussian State University,
pr. F. Skorina, 4, Minsk, 220050 Belarus

**Minsk Central Customs, Central Customs Laboratory,
ul. Kholmogorskaya 57, Minsk, 220046 Belarus

***Belarussian State University,
ul. Leningradskaya 14, Minsk, 220050 Belarus

Abstract—Different salt forms of cellulose sulfate acetate with Li^+ , Na^+ , K^+ , and Ca^{2+} as compensating cations were synthesized by ion exchange reaction. Thermogravimetric (TGA) and differential thermal analyses (DTA) of cellulose sulfate acetate samples were performed in the temperature range of 15–300°C. An endothermic effect (85–95°C) due to sample dehydration and an exothermic effect (197–250°C) due to the thermooxidative degradation of cellulose sulfate acetate were detected on TGA and DTG curves for all samples. It was shown that the thermal stability of cellulose sulfate acetate films regularly increases with size and charge of counterions. It was assumed that the amenability of cellulose sulfate acetate salt forms to lyotropic mesomorphism is determined by the structure of water in the close environment of compensating counterions.