

УДК 541.11 547.458.81

© 1991 г.

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛИСАХАРИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

*Мясоедова В. В., Покровский С. А., Завьялов Н. А.,
Крестов Г. А.*

Обобщены и систематизированы результаты термохимических исследований растворов целлюлозы, ее производных и других полисахаридов. Проанализированы существующие представления об энергетических эффектах, обусловленных аморфно-кристаллической структурой полисахаридов, в том числе целлюлозы. Показано, что наиболее предпочтительными в термодинамическом плане являются величины энтальпий растворения при условии термодинамического равновесия. Основное внимание уделено вопросу установления взаимосвязи между значениями тепловых эффектов растворения и ЭДА-способностью растворителя и полимера. Описаны новые подходы к количественной оценке термохимических параметров процессов сольватации в растворах целлюлозы, ее простых и сложных эфиров на основе многопараметрических корреляций энтальпий растворения и переноса с физико-химическими свойствами растворителей.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I.	Введение	1875
II.	Термохимия смачивания, набухания, взаимодействия целлюлозы с индивидуальными растворителями, растворами электролитов и ионных комплексов	1876
III.	Термохимия растворения и закономерности сольватации целлюлозы, других полисахаридов и их производных в растворителях	1882

I. ВВЕДЕНИЕ

Термохимические методы в силу своей универсальности широко используются при исследовании сольватации, растворения, взаимодействия целлюлозы и ее производных в растворах [1—5]. В настоящее время основополагающей, объясняющей характер взаимодействия различных органических растворяющих систем с полисахаридами, является концепция электронодонорно-акцепторного (ЭДА) комплексообразования [6—8]. В соответствии с данной концепцией энергетика ЭДА-взаимодействия в растворе обусловлена донорностью и акцепторностью соответствующих центров молекул полимера и растворителя. В связи с этим калориметрический метод изучения специфической сольватации целлюлозы и ее производных в растворах помогает при разработке критериев растворяющей способности неводных растворителей на основе корреляции значений энтальпий растворения и ЭДА-свойств жидкостей.

Имеются многочисленные данные по теплотам смачивания, набухания, взаимодействия целлюлозы с различными жидкостями, однако вопросу выявления взаимосвязи между значениями энтальпий взаимодействия и ЭДА-способностью растворителей уделялось внимание только

в работах [9–11]. При этом, на наш взгляд, не были учтены следующие обстоятельства.

Данные по тепловым эффектам взаимодействия целлюлозы и ее производных с растворителями относятся к неравновесным процессам, протекающим в гетерогенной среде [1, 42]. Интерпретация таких экспериментальных данных затруднительна вследствие их неопределенности в термодинамическом плане. Наиболее предпочтительными являются сведения об энтальпиях растворения, характеризующие энергетику процесса растворения на молекулярном уровне.

В работах [9, 10] при обсуждении экспериментальных результатов использовали или электронодонорную, или электроноакцепторную способность растворителей. Амфотерная природа функциональных групп целлюлозы и ее производных требует учета при растворении донорных и акцепторных свойств жидкостей в совокупности.

Литературных данных по тепловым эффектам растворения полисахаридов мало, поэтому необходимы дальнейшие исследования в области калориметрии растворения целлюлозы и ее производных.

II. ТЕРМОХИМИЯ СМАЧИВАНИЯ, НАБУХАНИЯ, ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ, РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Термохимии взаимодействия целлюлозы с жидкостями, растворами комплексных соединений и электролитов посвящено большое число работ [9–11, 13–41]. В значительной части этих работ изучались теплоты смачивания, набухания, сорбции, взаимодействия целлюлозы с водой [12, 13–28].

Целлюлоза как гидрофильный полимер имеет повышенное сродство к воде. Однако сорбция молекул воды осуществляется только аморфными областями, без разрушения кристаллических областей целлюлозы [9, 13]. Следовательно, энтальпии взаимодействия с водой в определенной мере характеризуют соотношение кристаллических и аморфных областей в целлюлозе, зависящих от предыстории образца, способов переработки и подготовки. По значениям энтальпии взаимодействия целлюлозы различной степени кристалличности с водой были рассчитаны интегральные теплоты взаимодействия аморфных областей целлюлозы с водой [14, 15].

Вторым, определяющим фактором является влажность исходного образца. Значения теплот взаимодействия приближаются к нулю при содержании воды в образце, отвечающем значению $P/P_0 \sim 0,65$. Для иллюстрации сказанного на рис. 1 приведены зависимости интегральных энтальпий взаимодействия с водой образцов хлопковой (1), древесной (2), хлопковой мерсеризованной (3), регенерированной (4) целлюлозы и аморфных областей целлюлозы (5) с различным содержанием влаги [14], среднее значение степени кристалличности X которых соответственно равно 0,70; 0,65; 0,54; 0,40.

Проведенный в работе [14] термодинамический анализ показал, что при пониженном водосодержании совместимость аморфных областей целлюлозы с водой определяется изменением как энтальпии, так и энтропии системы. С увеличением водосодержания вклад энтальпии в свободную энергию образования системы становится преобладающим. Значительная экзотермичность процесса обусловлена специфическим взаимодействием между компонентами системы с образованием водородных связей.

Среди сообщений, посвященных исследованию системы целлюлоза — вода, следует отметить работу [21], в которой считают, что в энтальпию взаимодействия ($\Delta H_{\text{вз}}$) вносят вклад термические эффекты от трех процессов: экзотермический эффект сольватации целлюлозы водой; эндотер-

мический эффект разрыва внутри- и межмолекулярных водородных связей целлюлозы при сорбции воды; экзотермический эффект сольватации водой свободных гидроксильных групп, образовавшихся при разрыве водородных связей целлюлозы.

Энтальпии взаимодействия целлюлозы с растворителями определяются природой ЭДА-взаимодействия в системах [9, 10, 29–32]. Как правило, растворители с недостаточным ЭДА-взаимодействием (вода, спирты, нитрилы, эфиры, кетоны и др.) смешиваются только с аморфной

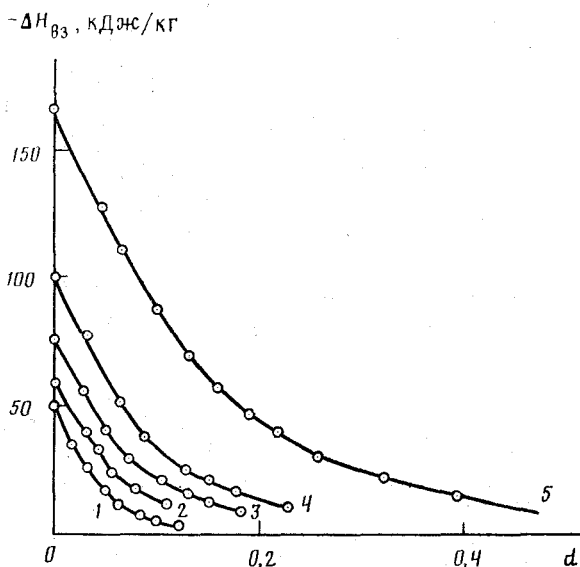


Рис. 1. Зависимости интегральных энтальпий взаимодействия с водой от водосодержания исходных образцов 1–5 – см. текст

частью целлюлозы. В работах [9, 10], на наш взгляд, не был предложен общий критерий сольватирующей способности растворителей. Для этого, учитывая полифункциональность полисахаридов, необходимо использовать совместно параметры донорности и акцепторности жидкостей. Значения энтальпий взаимодействия древесной целлюлозы с индивидуальными жидкостями приведены в табл. 1. Резкое увеличение абсолютных значений $\Delta H_{вз}$ для некоторых первичных аминов и сильных кислот свидетельствует о разрушении кристаллических областей целлюлозы и специфической сольватации в системе. Однако, как показывает анализ данных табл. 1, корреляции между абсолютными величинами $\Delta H_{вз}$ и электронодонорными свойствами аминов не наблюдается. Несмотря на высокую электронодонорную способность, присущую таким аминам, как пиперидин ($DN=60,9$), диэтиламин ($DN=56,1$), триэтиламин ($DN=60,1$); они характеризуются низкими значениями энтальпии взаимодействия с целлюлозой.

В обзоре [34] высказано предположение, что для эффективного взаимодействия с целлюлозой органические растворители должны обладать благоприятным комплексом полярных, основных и стерических свойств. Поскольку имеющиеся данные по $\Delta H_{вз}$ относятся к неравновесным условиям, установление взаимосвязи между величинами тепловых эффектов и ЭДА-свойствами растворителей представляет собой неразрешимую задачу. В этом плане для описания влияния растворителя на тепловые

Таблица I

Энтальпии взаимодействия ($-\Delta H_{\text{вз}}$) древесной целлюлозы с растворителями
и эмпирические параметры полярности растворителей

Растворитель	$-\Delta H_{\text{вз}}$, кДж/моль		DN	AN	$\frac{DN+AN}{2}$
	1 : 25	1 : 10			
Вода	9,6	9,2	18,0	54,8	36,4
Метиловый спирт	—	5,0	19,0	41,3	30,15
N-Метилформамид	11,1	11,3	24,6 *	31,1 *	28,35
Диметилформамид	10,1	10,0	26,6	16,0	21,3
Диметилсульфоксид	13,5	13,4	29,8	19,3	25,55
Пиперидин	1,80	1,7	60,9 *	—	—
Пиридин	2,71	—	33,1	14,2	23,65
Диэтиламин	2,51	—	56,1 *	9,4 *	—
Морфолин	3,72	—	—	—	—
Тетраметилмочевина	1,55	—	29,6	—	—
Триэтиламин	1,35	—	60,1 *	1,4 *	—
Моноэтанолламин	15,5	15,5	—	—	—
Бутиламин	24,3	—	47,0 *	—	—
Гексаметилендиамин (318 К)	39,4	—	—	—	—
Диэтилентриамин	40,4	—	—	—	—
Этилендиамин	42,0	41,8	55,0 *	20,9 *	—
Гидразин (95 мас.%)	—	44,3	—	—	—
Уксусная кислота	—	5,0	12,7 *	52,9	—
CF ₃ COOH	—	36,8	0	105,3	52,65
Фосфорная кислота (85 мас.%)	—	19,2	—	—	—
Азотная кислота	—	82,8	—	—	—

Примечание. Энтальпии взаимодействия приведены для отношений компонентов по массе 1 : 25 и 1 : 10.

* Расчет по [33], остальные значения — данные [68].

эффекты предпочтительными являются данные по изменению энтальпий растворения ($\Delta H_{\text{рс}}$), характеризующими процесс специфической сольватации на молекулярном уровне, т. е. в условиях, обеспечивающих полную реализацию ЭДА-свойств растворителей.

Калориметрические данные о взаимодействии целлюлозы с водными растворами оснований, кислот и солей приведены в работах [10, 11, 35–39]. ЭДА-способность водных растворов электролитов растет с увеличением их концентраций. При определенном значении концентрации электролита происходит увеличение экзотермичности процесса взаимодействия, обусловленное разрушением кристаллических областей полимера и сольватацией макромолекул (рис. 2 и 3).

Отметим, что взаимодействие целлюлозы с активными соединениями в растворах приводит к образованию производных целлюлозы. Термохимические свойства концентрированных растворов гидроксидов металлов в работе [11] связывают с образованием алкоголятов целлюлозы, а в работе [35] — соединений включения. Взаимодействие целлюлозы с растворами сильных кислот сопровождается, как правило, образованием соответствующих ее эфиров [40, 41]. Энтальпии взаимодействия включают дополнительные вклады, обусловленные обменом гидроксильной группы на эфирную, растворением образовавшейся при этом воды в растворе, сольватацией образующегося продукта в растворе.

Как следует из представленного материала, при термохимическом изучении процессов набухания, взаимодействия, растворения полисахаридов необходимо учитывать дополнительные энергетические эффекты, связанные с фазовым состоянием различных областей полимера [4, 9–11, 17, 42]. Процесс растворения полисахаридов, имеющих аморфно-кристал-

$-\Delta H_{вз}, \text{ кДж/моль}$

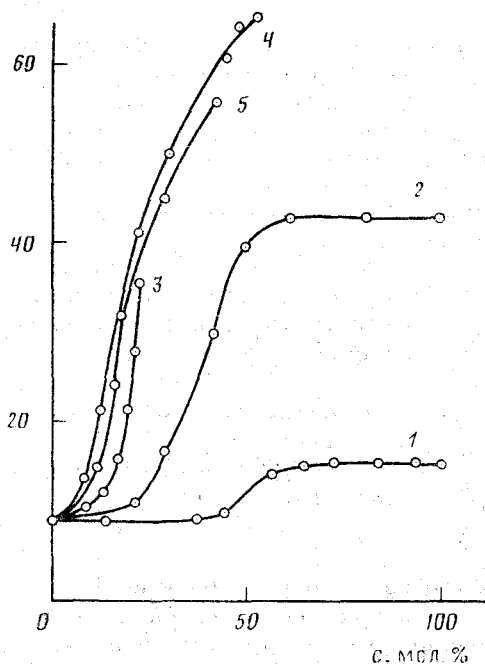


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости энтальпии взаимодействия целлюлозы с водными растворами моноэтаноламина (1), этилендиамина (2), хлористого цинка (3) при 298 К; гидроксиды натрия при 333 К (4) и 298 К (5) от концентрации оснований и солей

$-\Delta H_{вз}, \text{ кДж/моль}$

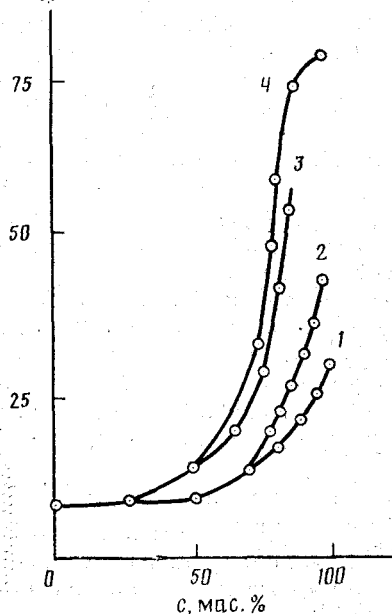


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости энтальпии взаимодействия древесной целлюлозы с водными растворами трифторуксусной (1), фосфорной (2), серной (3) и азотной кислот (4) при 298 К от концентрации кислоты

лическую структуру, авторы работы [42] представляют в виде трех стадий. Первая связана с переходом твердого полимера в гипотетическое аморфное жидкое состояние, вторая — с растворением и сольватацией макромолекул, третья — с процессом смешения сольватированных молекул полимера с растворителем до бесконечного разбавления. При этом интегральная энтальпия растворения $\Delta H_{рс}$ рассматривается как сумма вкладов

$$\Delta H_{рс} = \Delta H_{пл} + \Delta H_{ст} + \Delta H_{вз} + \Delta H_{см}. \quad (1)$$

Первая стадия характеризует энтальпию плавления кристаллических областей ($\Delta H_{пл}$) и энтальпию перехода аморфной части из стеклообразного в высокоэластическое ($\Delta H_{ст}$) состояние. Вторая включает взаимодействие ($\Delta H_{вз}$) между молекулами полимера и растворителя вследствие сольватации компонентов. Третья стадия объединяет все термохимические эффекты смешения ($\Delta H_{см}$), которые происходят при разбавлении (например, тепловые эффекты конформационных изменений).

В работах [9, 10] предложены аналогичные выражения для энтальпии взаимодействия целлюлозы с растворителями:

для систем, в которых кристаллические области не разрушаются

$$\Delta H_{вз} = \Delta H_{ст} N_a + \Delta H_{см} N_a; \quad (2)$$

для систем, в которых кристаллические области разрушаются

$$\Delta H_{вз} = \Delta H_{пл} N_k + \Delta H_{ст} N_a + \Delta H_{см}, \quad (3)$$

где N_k , N_a — содержание кристаллической и аморфной (стеклообразной) целлюлозы (в мольных долях).

Величины $\Delta H_{ст}$, характеризующие переход стеклообразной части полисахарида в высокоэластическое состояние под влиянием растворителя, для полярных природных полимеров с высокой температурой стеклования T_g (для целлюлозы $T_g=493$ К [13]) особенно велики. Так, для полностью аморфной стеклообразной целлюлозы по данным работы [10] величина $\Delta H_{ст}$ составляет $-12,6 \pm 8$ кДж/(моль эл.зв.) или $-77,5$ Дж/г.

Энтальпию плавления кристаллических областей целлюлозы можно оценить разными способами. Авторы работы [10] предлагают проводить оценку $\Delta H_{пл}$ по энтальпиям растворения левоглюкозана (модельное соединение целлюлозы) в широкой области концентраций. Принимается допущение, что энтальпия плавления кристаллических областей целлюлозы равна гипотетической энтальпии плавления левоглюкозана и составляет $14,2$ кДж/моль или $87,3$ Дж/г.

Наиболее достоверные величины $\Delta H_{пл}$ для целлюлозы, на наш взгляд, получены на основании измерений энтальпий растворения образцов целлюлозы в различных растворителях [43, 44]. В работе [43] при определении степени кристалличности использовали соотношение

$$\Delta H_{pc} = -X(\Delta H_k) + \Delta H_a, \quad (4)$$

где X — доля кристаллической фазы в образце, ΔH_k — энтальпия кристаллизации, ΔH_a — энтальпия растворения полностью аморфной целлюлозы. При расчете ΔH_k использовали значения степени кристалличности, определенные рентгенографическим методом. ΔH_k для целлюлозы I составляет $-15,6$ кДж/моль (-96 Дж/г), для целлюлозы II — $19,2$ кДж/моль (-118 Дж/г).

Автор работы [44] рассчитывал значения энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$ кристаллитов целлюлозы по уравнению

$$\Delta H_{пл} = \Delta H_{ва} (\Delta H_{pc1} - \Delta H_{pc2}) / (\Delta H_{вз2} - \Delta H_{вз1}), \quad (5)$$

где $\Delta H_{ва}$ — энтальпия взаимодействия с водой аморфных областей целлюлозы, составляющая при 298 К -168 Дж/г целлюлозы [15]; ΔH_{pc1} , ΔH_{pc2} — энтальпии растворения двух образцов целлюлозы с одинаковой кристаллической модификацией; $\Delta H_{вз1}$, $\Delta H_{вз2}$ — энтальпии взаимодействия с водой этих же образцов. Значение $\Delta H_{пл}$ кристаллитов целлюлозы I составило $36,4$ кДж/моль (224 Дж/г), кристаллитов целлюлозы II $45,0$ кДж/моль (277 Дж/г). Данные результаты свидетельствуют о большей энергетической устойчивости кристаллитов целлюлозы II по сравнению с кристаллитами целлюлозы I.

В работах [10, 43, 44] используются различные подходы к оценке энтальпий плавления кристаллических областей целлюлозы. Однако следует отметить, что отсутствие систематических исследований и необходимость учета типа кристаллической модификации полимера не позволяют в настоящий момент однозначно решить вопрос о надежности и достоверности имеющихся в литературе значений $\Delta H_{пл}$.

В этой связи считаем необходимым выделить проблему определения общего стандартного состояния при сопоставлении термодинамических данных процессов растворения и сольватации целлюлозы и ее производных. Поскольку полисахариды нелетучи, идеальный газ в качестве стандартного состояния исключается. Чистые полимеры, имеющие аморфно-кристаллическую структуру, также не пригодны для этой цели, так как было показано — фазовое состояние полимера играет важную роль в процессе растворения. Отсутствие надежных термодинамических данных для процессов расстекловывания и плавления полисахаридов не позволяет однозначно решить указанную проблему. Однако, учитывая, что вклады

Энтальпия взаимодействия ($-\Delta H_{\text{ва}}$) целлюлозы и модельных соединений с растворителями при 298 К, кДж/моль (отношение по массе 1 : 40) [9]

Соединение	NaOH (20 мас.%) [10]	Этилен- диамин [10]	ММО*·H ₂ O [9]	ЖВНК [45]	H ₃ PO ₄ (83 мас.%) [10, 48]	CF ₃ COOH [48]
Целлюлоза древесная	25,5	41,8	24,1	22,2	19,2	36,8
Левоглюкозан	8,4	17,6	-3,5	—	0	—
Метиловый спирт	6,3	9,6	—	6,3	8,8	14,6
Этиленгликоль	11,7	19,2	12,4	9,2	12,5	22,2
Диэтиленгликоль	18,4	20,1	14,8	16,0	24,2	36,8
Глицерин	15,9	28,2	21,4	13,0	15,9	27,2
Триэтиленгликоль	24,2	21,7	12,2	—	34,3	51,4

* Моногидрат N-оксида метилморфолина, 353 К.

$\Delta H_{\text{ст}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ имеют разные знаки в интервале степени кристалличности 0,5—0,7 в значительной мере компенсируют друг друга, данные по энтальпиям растворения таких образцов целлюлозы и ее производных характеризуют в основном процесс специфической сольватации полимера.

Представляют определенный интерес результаты оценки энтальпий взаимодействия на основании экспериментальных данных по энтальпиям растворения модельных кислород- и гидроксилсодержащих соединений целлюлозы в растворителях [9, 10, 45—50].

Как видно из табл. 2, взаимодействие модельных соединений в электронодонорных растворителях (ЭТДА; водный раствор NaOH) осуществляется преимущественно по гидроксильным, а в электроноакцепторных (кислоты) — по эфирным группам.

Из термохимических данных для растворов целлюлозы в ЖВНК [43, 45, 47, 51], кадоксене [46, 50], медно-аммиачном комплексе [52] установлено, что взаимодействие происходит по двум вторичным гидроксильным группам. Следует отметить, что значения энтальпий взаимодействия целлюлозы и других гидроксилсодержащих соединений с ЖВНК и кадоксеном в расчете на одну гидроксильную группу близки и соответствуют 10,9—12,1 кДж/(моль OH-группы) [47, 50].

В первом приближении величины энтальпии смешения высокоэластической аморфной целлюлозы с растворителями можно оценить как сумму энтальпий взаимодействия по трем гидроксильным группам и двум кислородным атомам целлюлозы. Общий подход к оценке величин $\Delta H_{\text{см}}$ по значениям $\Delta H_{\text{рс}}$ модельных соединений основан на предположении об аддитивности межмолекулярного взаимодействия функциональных групп, несильно взаимодействующих между собой. В случае целлюлозы взаимодействие функциональных групп и стерические особенности макромолекулярной цепи в значительной степени изменяют ЭДА-свойства ацетальных атомов кислорода и гидроксильных групп.

В работе [9] при расчете $\Delta H_{\text{см}}$ предлагается принять следующие допущения. Электронодонорная способность атомов кислорода целлюлозы эквивалентна электронодонорной способности одного атома кислорода эфирной группы целлюлозы в модельных соединениях, а электроноакцепторная способность гидроксильных групп глюкопиранозного звена целлюлозы — четырем группам низкомолекулярных спиртов, например глицерина и метилового спирта. Рассчитанные по такой схеме значения энтальпий взаимодействия древесной целлюлозы (степень кристалличности равна 0,7) с растворами гидроксида натрия, ЭДТА, N-оксид метилморфолина, фосфорной и трифторуксусной кислот (—23,5; —33,3; —24,6;

—31,6 и —51,0 кДж/моль соответственно) близки по порядку к рассчитанным по соотношению (3) (—19,9; —36,2; —18,5; —13,6; —31,2 кДж/моль соответственно). Для кислот значения $\Delta H_{\text{вз}}$ существенно превышают по абсолютной величине экспериментальные. Очевидно, что рассмотренный подход представляется перспективным при качественной оценке энтальпий взаимодействия целлюлозы в различных по химической природе растворителях. Однако для более строгих количественных расчетов требуется разработка принципиально новых подходов, учитывающих все особенности межмолекулярных взаимодействий как модельных соединений, так и функциональных групп молекул полисахаридов.

При электронодонорно-акцепторном характере взаимодействия необходимо учитывать ЭДА-свойства всех компонентов системы [12]. Так, влияние ЭДА-способности функциональных групп макромолекул полисахаридов на сольватирующую способность полимера можно проследить при сопоставлении энтальпии взаимодействия целлюлозы, хитина и хитозана [53] с органическими растворителями. Замена гидроксильных групп на электронодонорные (ацетамидную в хитине и аминную в хитозане) приводит к уменьшению абсолютных значений $\Delta H_{\text{вз}}$ в растворах оснований и к увеличению — в растворах кислот. На основании термохимических данных [9] установлено, что электронодонорная способность функциональных групп производных целлюлозы в растворах уменьшается в ряду: хитозан > хитин > диацетат целлюлозы > нитроцеллюлоза > монокарбоксихитозан.

Таким образом, на основании анализа термохимических данных по энтальпиям взаимодействия (смачивания, набухания) можно сделать следующие выводы. При интерпретации величин $\Delta H_{\text{вз}}$ необходимо учитывать структурные особенности различных областей полимера, предысторию образца, наличие примесей. Абсолютные значения $\Delta H_{\text{вз}}$ целлюлозы и ее производных в растворах обусловлены ЭДА-способностью функциональных групп полимера и растворителя. Однако установление взаимосвязи между $\Delta H_{\text{вз}}$ и ЭДА-свойствами растворителей возможно лишь на качественном уровне. Для успешного решения этой задачи на количественной основе необходимо накопление систематических данных по энтальпиям растворения целлюлозы, других полисахаридов в неводных растворителях.

III. ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В РАСТВОРИТЕЛЯХ

Имеющийся к настоящему времени экспериментальный материал по термохимическим свойствам растворов полисахаридов относится в основном к энтальпиям растворения декстранов [42, 54, 55], некоторых производных целлюлозы (нитроцеллюлозы, ацетатов целлюлозы) [56–58], целлюлозы в растворах ионных комплексов железовиннонатриевого (ЖВНК), кадмийэтилендиаминного (кадоксена) и др. [43–46, 50, 51].

В зависимости от условий получения декстраны подвержены изменениям структуры. Экспериментальные данные работы [54] по плотности и тепловым эффектам растворения декстранов в воде и 10%-ном водном растворе NaOH свидетельствуют о полиморфизме полисахаридов.

Как и в случае значений $\Delta H_{\text{вз}}$ целлюлозных материалов [15] наблюдается уменьшение по абсолютной величине энтальпий растворения декстранов с повышением степени кристалличности.

Одним из важных в термохимии растворения полимеров является вопрос о влиянии молекулярной массы на тепловой эффект. В работе [42] определены энтальпии растворения и разбавления некоторых низкомолекулярных углеводов (сахаридов) и декстранов с различными молекуляр-

Плотность и энтальпии растворения различных модификаций декстрана [54]

Модификация	Плотность препарата		—ΔH _{pc} , кДж/моль		Степень кристалличности, %
	неразмолотый	размолотый	в 10%-ной NaOH	в H ₂ O	
Разовое состояние декстрана аморфное					
—	1,304	1,303	44,9	29,5	—
Разовое состояние декстрана кристаллическое					
I	1,372	—	37,5	27,2	15,0
I	1,536	1,341	34,5	9,76	28,6
II	1,473	1,360	39,6	—	23,2

ными массами в воде и ДМСО. Значения ΔH_{pc} возрастали при увеличении молекулярной массы (M) до 1000, а для фракций с $M > 1000$ почти не менялись с дальнейшим повышением M . Функция энтальпий разбавления имела противоположный характер. Независимость энтальпий разбавления от молекулярной массы при $M > 2000$ является доказательством очень малых изменений в спиральной конформации декстрана и отсутствия ассоциации в разбавленных и умеренно концентрированных растворах.

Нами экспериментально измерены интегральные энтальпии растворения декстранов с $M = 2 \cdot 10^4$, $4 \cdot 10^4$, $7 \cdot 10^4$, $11 \cdot 10^4$ в воде, формамиде (ФА), ДМСО и их смесях при 298,15 К.

Найдено, что повышение степени полимеризации (СП) декстранов от 100 до 680 не приводит к существенному изменению ΔH_{pc} . Это согласуется с теоретическими представлениями о незначительном влиянии на ΔH_{pc} гибкоцепных аморфных полимеров их степени полимеризации (для образцов с СП > 10).

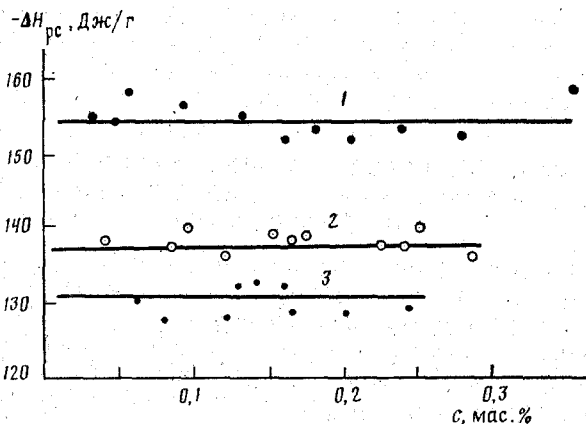


Рис. 4. Зависимость энтальпии растворения декстрана с $M = 110\,000$ в ДМСО (1), воде (2) и ФА (3) от концентрации декстрана при 298,15 К

На рис. 4 представлена зависимость ΔH_{pc} декстрана с $M = 110\,000$ в индивидуальных растворителях [55].

В энтальпию растворения полностью аморфного декстрана в жидкости могут вносить вклады, по крайней мере, три процесса:

$$\Delta H_{pc} = \Delta H_{ст} + \Delta H_{копф} + \Delta H_{сольв}. \quad (6)$$

Первый ($\Delta H_{ст}$) — переход аморфного полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние в растворе. $\Delta H_{ст}$ для аморфного декстрана составляет 11,7 кДж/моль или 72,1 Дж/г [10]. Второй ($\Delta H_{конф}$) — конформационные превращения молекул полисахарида в растворе. Поскольку конформеры декстранов в растворах изоэнергетичны [59], величину $\Delta H_{конф}$ можно принять равной нулю. Третий ($\Delta H_{сольв}$) — сольватация гипотетического жидкого декстрана с растворителем и обусловлен межмолекулярными взаимодействиями между компонентами раствора. Наличие множества гидроксильных групп в молекуле декстрана приводит к образованию прочной сольватной оболочки за счет водородных связей полимер — растворитель. Специфическая сольватация является причиной больших отрицательных значений $\Delta H_{сольв}$ (от -54,8 в ФА до -82,1 Дж/г в ДМСО).

Экзотермичность сольватации декстрана увеличивается в ряду: формамид \leq вода < диметилсульфоксид. Значения $\Delta H_{сольв}$ в формамиде и воде близки по абсолютным величинам, что обусловлено, по-видимому, характеристиками индивидуальных растворителей. Необходимость учета как донорных, так и акцепторных свойств жидкостей при сольватации полисахарида вызвана бифункциональной природой гидроксильных групп декстрана. В работе [60] в качестве критерия донорно-акцепторной способности растворителя предложено использовать полусумму чисел DN и AN . Формамид и вода характеризуются близкими значениями $(DN+AN)/2$ — соответственно 31,9 и 36,4. Кроме того, формамид и вода являются сильно ассоциированными жидкостями с близкими значениями ($\sim 15,5$ кДж/моль) энергий водородных связей ФА — ФА, вода — вода, ФА — вода [61].

Увеличение экзотермичности сольватации декстрана в ДМСО по сравнению с водой и формамидом обусловлено сложным влиянием совокупности факторов. Так, значение параметра взаимодействия Флори декстран — ДМСО на порядок больше, чем декстран — вода [42], в то же время из данных по ЯМР — релаксации ^{13}C [62] следует, что конформационная подвижность макромолекул декстрана в воде выше, чем в ДМСО. Эндотермический вклад в $\Delta H_{сольв}$, связанный с разрушением связей растворитель — растворитель, в ДМСО наименьший среди изученных жидкостей.

На рис. 5 приведены зависимости интегральных энтальпий растворения декстрана с $M=110\,000$ в смесях вода — ФА, вода — ДМСО и ФА — ДМСО от состава смешанного растворителя при 298,15 К. Характер зависимостей $\Delta H_{рс}^\circ$ от состава смешанного растворителя различен. Зависимость $\Delta H_{рс}^\circ$ декстрана от состава смеси для системы вода — ФА линейна. Системы вода — ДМСО и ФА — ДМСО характеризуются экстремальной зависимостью $\Delta H_{рс}^\circ = f(X)$. Характер полученных зависимостей $\Delta H_{рс}^\circ$ полисахарида от состава связан с особенностями донорно-акцепторных взаимодействий между компонентами смеси. В области составов, в которой наблюдается экзотермический минимум $\Delta H_{рс}^\circ$, молекулярное взаимодействие компонентов растворителя наиболее сильное. Это подтверждает аналогичный характер зависимостей энтальпий растворения декстрана в смесях растворителей и энтальпий смешения компонентов бинарного растворителя [61]. Образование во всей области составов смешанных ассоциатов из молекул низкомолекулярных веществ приводит к ослаблению сольватации декстранов и, как следствие, уменьшению экзотермичности растворения.

На рис. 6 представлены зависимости энтальпий переноса декстрана из ДМСО в смесях вода — ДМСО и ФА — ДМСО от мольной доли ДМСО, которые характеризуют энтальпийную составляющую сольватации декстрана в изученных системах. Как видно из рис. 6, зависимость $\Delta H_{пер}^\circ$

для системы вода — ДМСО характеризуется вогнутостью на ниспадающем участке экстремальной зависимости при $X_{\text{ДМСО}} > 0,5$ м.д. Подобный вид зависимости для растворов низкомолекулярных сахаридов и полиспиртов свидетельствует о селективной сольватации [63]. В данном случае это означает, что гидроксильные группы декстрана избирательно сольватируются водой в смеси вода — ДМСО. Это заключение согласуется с выводами работы [64], авторы которой доказали наличие избирательной сольватации декстранов в водно-диметилсульфоксидном растворителе методом гель-проникающей хроматографии.

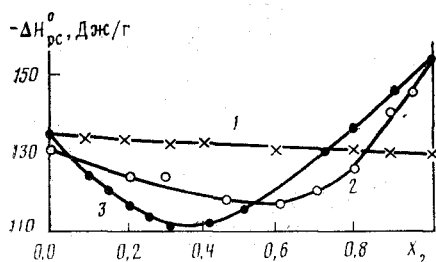


Рис. 5

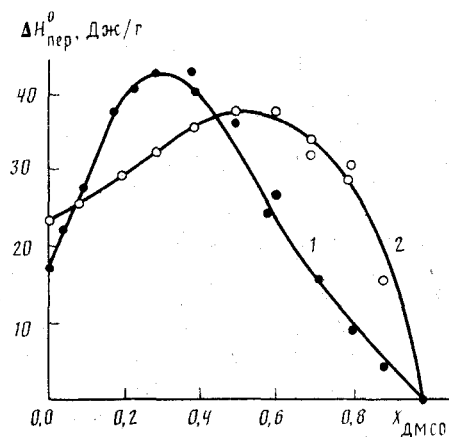


Рис. 6

Рис. 5. Энthalпии растворения декстрана с $M=140\,000$ в смесях H_2O —ФА (1), ФА—ДМСО (2), H_2O —ДМСО (3) при 298,15 К (X_2 — мольная доля второго компонента смеси)

Рис. 6. Энthalпии переноса декстрана из ДМСО в смесях H_2O —ДМСО (1) и ФА—ДМСО (2) при 298,15 К

Сопоставление зависимостей $\Delta H_{\text{пер}} = f(X)$ показывает, что в отличие от системы вода — ДМСО в неводном смешанном растворителе ФА — ДМСО избирательная сольватация макромолекул отсутствует. Это обусловлено различием механизмов образования водородных связей водно-органического и композиционного неводного растворителей с макромолекулами декстрана.

На рис. 7 представлены зависимости энthalпий растворения целлюлозы (Ц), ацетата целлюлозы (АЦ), диацетата целлюлозы (ДАЦ) и триацетата целлюлозы (ТАЦ) от степени замещения (γ) гидроксильных групп ацетатными в неводных индивидуальных и смешанных растворителях при 298,15 К. Как видно, для всех изученных растворителей имеет место линейная зависимость между значениями энthalпий растворения и количеством связанной уксусной кислоты в ацетатах целлюлозы. Увеличение экзотермичности растворения ацетатов целлюлозы в неводных растворителях при уменьшении степени замещения обусловлено повышением ЭДА-способности полимеров.

При термохимическом изучении растворения целлюлозы и ее производных необходимо учитывать энергетические вклады, связанные с плавлением кристаллических областей полимеров ($\Delta H_{\text{пл}}$) и переходом их стеклообразных областей в высокоэластическое состояние под влиянием растворителей ($\Delta H_{\text{ст}}$). Величины $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{ст}}$ для целлюлозы составляют

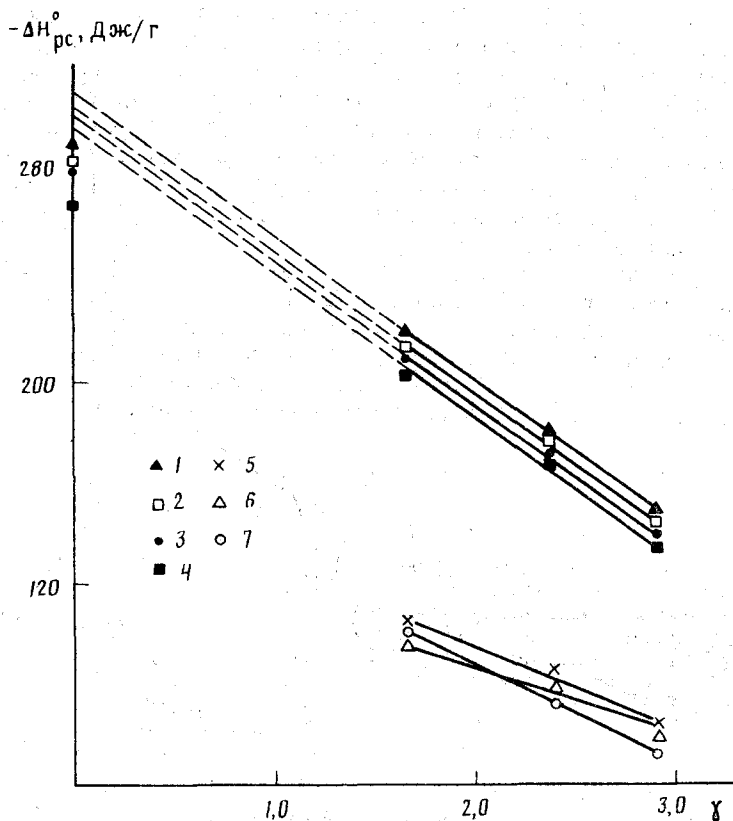


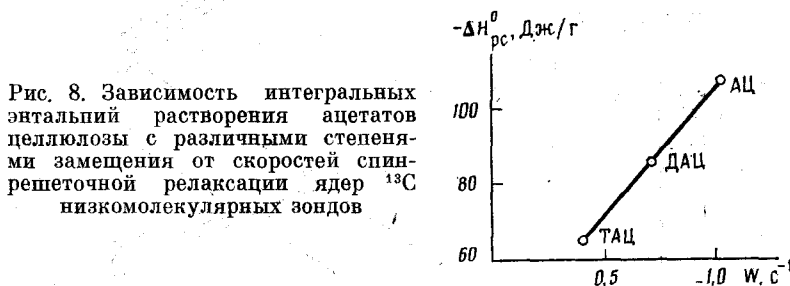
Рис. 7. Зависимости интегральных энтальпий растворения Ц, АЦ, ДАЦ, ТАЦ от степени замещения гидроксильных групп ацетатными в $\text{CF}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (1), $\text{CF}_3\text{COOH} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2), $\text{CF}_3\text{COOH} + \text{CHCl}_3$ (3), CF_3COOH (4), ДМСО (5), ДМФА (6), ДМАА (7) при 298,15 К

соответственно 13,4 и $-12,6$ кДж/моль эл.зв. [10], т. е. в случае образцов со степенью кристалличности 0,59 вклады $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{ст}}$ в значительной степени компенсируют друг друга. Сказанное, на наш взгляд, можно отнести и к образцам ацетатов целлюлозы. Таким образом, значения $\Delta H_{\text{рс}}^\circ$ характеризуют в основном процесс специфической сольватации полимеров, а их абсолютные величины определяются донорно-акцепторными свойствами компонентов раствора.

Результаты термохимических измерений согласуются с данными по вращательной подвижности молекулярных ЯМР-релаксационных зондов [65]. В данной работе в качестве активного зонда, способного конкурировать с растворителем в образовании водородных связей с макромолекулами ацетатов целлюлозы, использовали 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан (ДАБО). Для ДАБО найдено линейное увеличение скорости спин-решеточной релаксации (W) с понижением степени замещения γ , что свидетельствует об ограничении его вращательной подвижности вследствие образования водородных связей с незамещенными ОН-группами ацетатов целлюлозы. Зависимость $W=f(\gamma)$ так же, как и $\Delta H_{\text{рс}}^\circ=f(\gamma)$, является доказательством образования Н-комплексов и усиления специфических межмолекулярных взаимодействий полимера с растворителем при уменьшении степени замещения. Взаимосвязь термохимических и микродинамических свойств растворов ацетатов целлюлозы в ДМСО иллюстрируется

линейной корреляцией ΔH_{pc}° и W (рис. 8). При экстраполяции линейных зависимостей ΔH_{pc}° от степени замещения на нулевые значения последней для растворов ацетатов целлюлозы в трифторуксусной кислоте и ее смесях с хлорированными углеводородами получены гипотетические значения энтальпий растворения целлюлозы в растворителях (см. рис. 7). Экстраполированные и экспериментальные значения ΔH_{pc}° близки по абсолютной величине (разность составляет не более 15 Дж/г). Это обусловлено различиями степеней кристалличности образцов древесной целлюлозы и ацетатов целлюлозы.

Используя литературные данные по теплотам плавления целлюлозы [10] и разность степеней кристалличности, мы оценили эндотермический вклад в ΔH_{pc}° , связанный с плавлением дополнительных областей целлюлозы. Он оказался равным 15 Дж/г. Таким образом, была подтверждена правильность линейной экстраполяции на нулевое значение степени замещения и доказано сохранение этого вида зависимости ΔH_{pc}° от последней.



На основании полученной зависимости тепловых эффектов растворения целлюлозы и ее ацетатов в различных растворителях от степени замещения можно определить калориметрическим методом количество связанной уксусной кислоты в ацетатах целлюлозы. Экспериментальные данные дают возможность провести сопоставительный анализ по влиянию природы и состава растворителей на ΔH_{pc}° ацетатов целлюлозы с определенными степенями замещения.

Добавки хлорированных углеводов $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$ к трифторуксусной кислоте повышают растворяющую способность смесей по отношению к целлюлозе и ее ацетатам [66], что сопровождается ростом абсолютных значений ΔH_{pc}° в ряду: $\text{CF}_3\text{COOH} < \text{CF}_3\text{COOH} + \text{CHCl}_3 < \text{CF}_3\text{COOH} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CF}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Этот факт может быть объяснен влиянием хлорированных углеводов на самоассоциацию кислоты [67], образование реакционноспособных мономеров кислоты, что, в свою очередь, увеличивает акцепторные свойства смесей на основе CF_3COOH по отношению к полимерам.

В ряду индивидуальных растворителей наблюдается рост экзотермичности ацетатов целлюлозы: $\text{ДМАА} < \text{ДМФА} < \text{ДМСО} < \text{CF}_3\text{COOH}$. При сольватации целлюлозы и ее производных необходим учет смешанной донорно-акцепторной способности растворителей.

Определяющая роль специфической сольватации при растворении ацетатов подтверждается линейной зависимостью ΔH_{pc}° ДАЦ и ТАЦ от полусуммы донорных и акцепторных чисел $(DN + AN)/2$ изученных растворителей (рис. 9). Такая линейная корреляция позволяет объединить результаты по определению ΔH_{pc}° ацетатов целлюлозы в растворителях различной природы, существенно различающихся по своим донорным и акцепторным свойствам, — от протонодонорной CF_3COOH до дипольных апротонных ДМАА, ДМФА, ДМСО.

Таким образом, нами показано, что в разбавленных растворах целлюлозы и ее производных определяющими являются донорно-акцепторные взаимодействия между компонентами. В то же время можно предположить, что неправомерно в случае концентрированных растворов полисахаридов связывать термодинамические характеристики растворения с каким-либо одним физико-химическим параметром растворителя. Ограниченность простых корреляций приводит к необходимости применения более сложных моделей [68]. Выбор многопараметрической модели определяется видом процесса, в котором доминируют определенные физико-химические свойства растворителей. Анализ имеющихся сведений о структурно-термодинамических характеристиках растворов целлюлозы и ее производных [3] приводит к заключению о превалировании энтальпийного вклада над энтропийным. Такого рода процессы удовлетворительно описаны моделями Гутмана — Майера и Криговского — Фосетта [68]. Плодотворность подобного подхода была подтверждена нами при исследовании концентрированных растворов оксипропилцеллюлозы в растворителях.

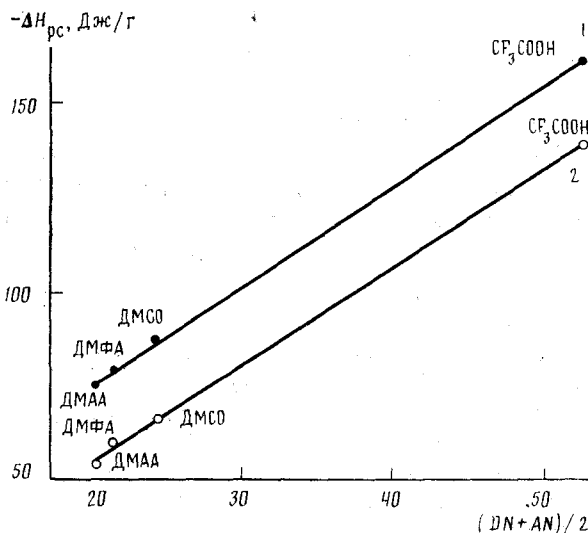


Рис. 9. Зависимости интегральных энтальпий растворения ДАЦ (1), ТАЦ (2) от полусуммы донорных и акцепторных чисел индивидуальных растворителей при 298,15 К

Определение энтальпий растворения простых эфиров целлюлозы экспериментально затруднено в связи с длительностью установления равновесия в процессах растворения. Представляется целесообразным для нахождения термохимических параметров сольватации оксипропилцеллюлозы (ОПЦ) и других простых эфиров целлюлозы ввести в бинарную систему полимер — растворитель третий компонент — жидкий неэлектролит — в качестве «зонда» процессов сольватации. Такой методический прием является весьма плодотворным при изучении процессов сольватации в жидкостях.

Нами определены энтальпии растворения ДМСО в растворах ОПЦ в воде, этаноле, ДМАА, ДМФА, ДО. Результаты термохимических исследований представлены на рис. 10. Как видно, концентрация ОПЦ не оказывает существенного влияния на значения ΔH_{pc}° ДМСО в системах ОПЦ — ДМАА и ОПЦ — ДМФА. В то же время наглядно проявляется влияние концентрации ОПЦ на энтальпию растворения ДМСО в воде и

некоторых неводных растворителях — ДО и этаноле. Кроме того, видно увеличение значений ΔH_{pc}° ДМСО в ряду растворителей вода < ДМАА < <ДМФА < ДО < этанол.

Энтальпии растворения ДМСО в этаноле, ДМАА и ДМФА определены впервые. Данные по ΔH_{pc}° ДМСО в воде и ДО хорошо согласуются с литературными [61, 69].

Значение энтальпий растворения ДМСО в водных растворах ОПЦ относятся к экзотермической, а в неводных растворах с эндотермической области. Эти результаты можно объяснить с позиций донорно-акцепторных свойств растворителей.

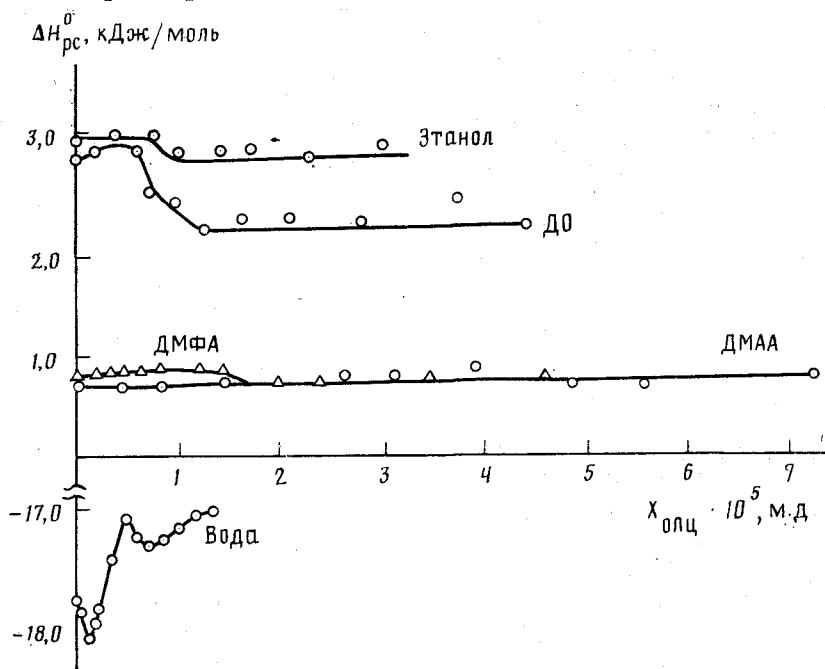


Рис. 10. Зависимости интегральных энтальпий растворения ДМСО в растворах ОПЦ от мольной доли ОПЦ

Известно, что смешение двух донорных жидкостей сопровождается эндотермическим эффектом [70]. Такой эффект имеет место при смешении ДМСО с этанолом. Данное явление можно объяснить изменением донорности этанола в ассоциированном состоянии, на что указывают донорные числа: $DN_{SbCl_5} = 18,5$ [68], $DN_{bulk} = 27,8$ по Маркусу [71] и $DN_{bulk} = 32$ по Гутману [71].

Первым этапом исследования закономерностей сольватации в системах растворитель I — растворитель II — полимер было определение ΔH_{pc}° ДМСО (растворитель I) в индивидуальных растворителях II. При переходе от растворов ДМСО — растворитель II к системам ОПЦ — растворитель II происходит изменение значений ΔH_{pc}° ДМСО, обусловленное процессами сольватации полимера в растворе. Известно [57], что при концентрации целлюлозы и ее эфиров больше 1 мас. % происходит взаимодействие между молекулами полимера с образованием флуктуационной сетки водородных связей. В нашем случае это проявляется в области концентраций растворов ОПЦ $X_{опц} > 125 \cdot 10^{-7}$ м.д., где энтальпия растворения ДМСО не изменяется с повышением концентрации полимера.

Экстремальный характер зависимости $\Delta H_{pc}^\circ = f(X_{опц})$, вероятно, связан с изменением структуры растворов. Увеличение экзотермичности

растворения ДМСО в водном растворе ОПЦ при $7,5 \cdot 10^{-7}$ м.д. является результатом разрушающего действия молекул полимера на структуру воды. Дальнейшее повышение концентрации ОПЦ приводит к стабилизации водного раствора [72]. В области концентраций второго минимума происходит наложение нескольких факторов: одновременное усиление межмолекулярных водородных связей между молекулами растворенного полимера и вызванная этим пересольватация растворенных молекул ОПЦ молекулами воды. Общая тенденция к уменьшению экзотермичности взаимодействия с ДМСО при увеличении концентрации ОПЦ в водном растворе, вероятно, связана со стабилизацией структуры раствора за счет образования кооперативных водородных связей между молекулами ОПЦ — ОПЦ, ОПЦ — вода.

В неводных растворах при $X_{\text{ОПЦ}}$ до $125 \cdot 10^{-7}$ м.д. величина $\Delta H_{\text{рс}}^{\circ}$ ДМСО остается постоянной, в пределах экспериментальной погрешности. Учитывая, что этанол, ДО, ДМФА, ДМАА являются ассоциированными жидкостями, можно предположить сохранение первичной структуры растворителя при введении малых добавок полимера.

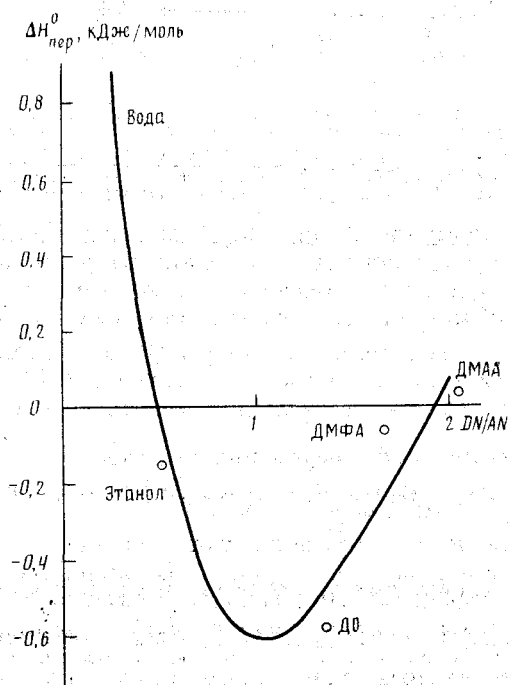


Рис. 11. Зависимость энтальпий переноса ДМСО из индивидуальных растворителей в концентрированные растворы ОПЦ от отношения донорного и акцепторного чисел растворителей

В качестве термохимической характеристики сольватации атомно-молекулярных частиц в ряде индивидуальных растворителей удобно использовать энтальпию переноса вещества из одного растворителя в другой. Нами в качестве термохимических характеристик, чувствительных к сольватационным процессам, использованы энтальпии переноса ($\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$) ДМСО из индивидуального растворителя в концентрированный раствор полимера. На рис. 11 представлена зависимость $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ от отношения донорного и акцепторного чисел растворителей. Зависимость — нелинейная

Физико-химические параметры растворителей

Параметр	Вода	Этанол	ДМАА	ДМФА	1,4-ДО	Ссылки
$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	0,2054	0,2214	0,2647	0,2584	0,2543	[33]
$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	0,490	0,470	0,480	0,480	0,223	[33]
B , см ⁻¹	—	235	343	291	237	[33]
E_T^1 , кДж/моль	264,1	217,3	183,0	183,4	150,7	[33]
Z^1 , кДж/моль	296,0	333,2	280,0	286,7	270,4	[33]
$DN_{SbCl_5}^2$	18	19,2	27,8	26,6	14,8	[68, 73]
AN	54,8	37,1	13,6	16,0	10,8	[68, 73]
π^*	1,09	0,54	0,88	0,88	0,55	[75]
ϵ	78,3	25,2	37,8	36,7	2,21	[75]
$\mu(D)$	1,84	1,69	3,81	3,86	0,4	[75]
\bar{V} , см ³ /моль	18,07	58,69	92,98	81,12	85,71	
ρ , г/см ³	0,997	0,785	0,937	0,901	1,028	[76]
δ , Дж/м ³	98,08	54,33	46,55	50,86	41,90	[76]

Примечание. Представлены следующие параметры растворителей: $(n^2-1)/(n^2+2)$ — поляризуемость; $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ — полярность; B — основность; E_T — параметр электрофильности Рихардта—Димрота; Z — параметр электрофильности Косовера; π^* — параметр биполярности Камлета—Тафта; ϵ — диэлектрическая проницаемость; μ — дипольный момент; \bar{V} — молярный объем; ρ — плотность; δ — трехмерный параметр растворимости; параметр Гильденбрандта.

с минимумом экзотермичности энтальпий переноса ДМСО, приходящимся на область равных значений донорных и акцепторных чисел ($DN/AN=1$).

С целью установления взаимосвязи физико-химических свойств растворителей и экспериментальных термохимических параметров — ΔH_{pc}° и $\Delta H_{пер}^\circ$ ДМСО из растворителя в растворы ОПЦ — применены методы математической статистики. Расчеты проведены на ЭВМ ЕС 1060. Параметры растворителей для такого анализа представлены в табл. 4. Проведен парный и множественный регрессионный анализ $\Delta H_{пер}^\circ$, $\Delta H_{пер}^\circ/\Delta H_{pc}^\circ$ и физико-химических свойств растворителей.

Результаты расчета коэффициентов парной корреляции $\Delta H_{пер}^\circ$ и $\Delta H_{пер}^\circ/\Delta H_{pc}^\circ$ со свойствами растворителей представлены в табл. 5. При сравнении корреляции $\Delta H_{пер}^\circ$ и $\Delta H_{пер}^\circ/\Delta H_{pc}^\circ$ очевидны преимущества использования абсолютных, а не относительных значений теплот переноса для оценки влияния растворителя. Наиболее значимыми параметрами, оказывающими влияние на $\Delta H_{пер}^\circ$, являются диэлектрическая проницаемость, параметр Гильденбрандта, параметр электрофильности Рихардта — Димрота и сумма донорного и акцепторного чисел растворителей. Коэффициенты регрессии в указанном ряду убывают от 0,9 до 0,7. Поскольку между $\Delta H_{пер}^\circ$ и ϵ проявляется высокая корреляция, целесообразно использовать линейную регрессионную модель вида

$$\Delta H_{пер}^\circ = A + B\epsilon. \quad (7)$$

Коэффициенты этой модели представлены в табл. 6.

Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными показывает, что абсолютная погрешность аппроксимации (7) не более 0,094 кДж/моль. Критерий линейной аппроксимации F , определяемый отношением дисперсии к среднему значению $\Delta H_{пер}^\circ$ к дисперсии расчет-

Таблица 5

Коэффициенты парных корреляций $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$
и $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}/\Delta H_{\text{рс}}^{\circ}$ с физико-химическими свойствами
растворителей

Параметр растворителя	$r_{\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}}$	$r_{\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}/\Delta H_{\text{рс}}^{\circ}}$
$(DN+AN)/2$	0,70	0,61
δ	0,74	0,53
\bar{V}	-0,63	-0,46
μ	0,32	0,47
ε	0,90	0,66
π^*	0,65	0,59
Z	0,68	0,52
E_T	0,71	0,59

Таблица 6

Экспериментальные и расчетные значения теплот переноса ДМСО
из растворителя в раствор ОИЦ (кДж/моль) с помощью линейной модели (7)
и аппроксимирующего уравнения множественной регрессии (8)

Растворитель	$\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ (эксперимент)	$\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ (расчет по (7))	$\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ (эксперимент) — $-\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ (расчет по (7))	$\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ (расчет по (8))	$\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ (эксперимент) — $-\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ (расчет по (8))
Вода	0,870	0,825	0,045	0,874	-0,004
Этанол	-0,164	-0,196	0,032	-0,168	0,004
ДМАА	0,021	0,046	-0,025	-0,003	0,024
ДМФА	-0,069	0,025	-0,094	-0,050	-0,019
1,4-ДО	-0,596	-0,638	0,042	-0,591	-0,005

Примечание. При расчете по уравнению (7) принималось: $A = -0,6809 \pm 0,0669$, $R = 0,01924 \pm 0,00153$; при расчете по уравнению (8) принималось: $A_0 = 0,1953 \pm 0,0396$, $A_1 = 0,6517 \pm 0,0446$, $A_2 = 0,7687 \pm 0,2491$, $A_3 = -0,6753 \pm 0,2517$.

ных значений, составляет 39,9, он характеризует качество предложенной модели (рис. 12). Поскольку для других физико-химических параметров растворителей наблюдается снижение коэффициентов парной корреляции (см. табл. 5), они не могут быть использованы для построения однопараметрической линейной модели, подобной уравнению (7). При построении модели с помощью методов множественной регрессии и сингулярного анализа переопределенной системы уравнений [77] и ЭВМ найдена наилучшая аппроксимация

$$\Delta H_{\text{пер}}^{\circ} = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3, \quad (8)$$

$$X_1 = \frac{\varepsilon - 40}{38}, \quad X_2 = \frac{E_T - 50}{74}, \quad X_3 = \frac{(DN+AN)/2 - 24}{12}.$$

Коэффициенты этого уравнения, результаты расчета и экспериментальные данные представлены в табл. 6. Критерий F составляет 292, погрешность расчета не превышает 0,024, что свидетельствует о высокой точности многопараметрической аппроксимации. Все коэффициенты уравнения (8) являются значимыми на уровне вероятности, превышающем 95% (рис. 13).

Разработанная модель аналогична модели Криговского — Фосетта [68], которая применима для описания влияния растворителя на термодинамику сольватационных процессов, характеризующихся существенным вкладом энтальпийного фактора.

Анализ значимости коэффициентов уравнений (8) показывает, что наиболее существенный вклад в энтальпийную характеристику сольватации ДМСО в системе ОПЦ — растворитель I — растворитель II обусловлен диэлектрическими свойствами неводных растворителей. Это согласуется с данными Соломонова с соавт. [78] о существенном вкладе в энтальпию сольватации органических неэлектролитов неспецифической составляющей.

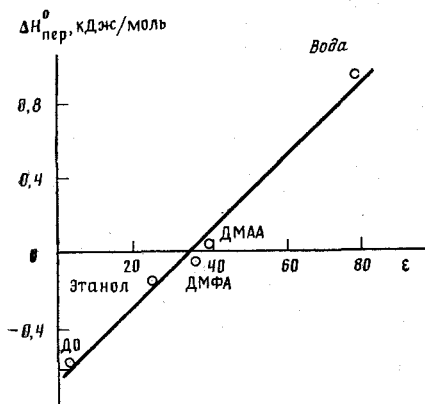


Рис. 12

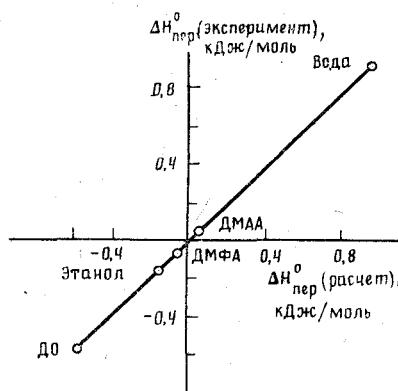


Рис. 13

Рис. 12. Зависимость $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ от значений диэлектрической проницаемости растворителей

Рис. 13. Экспериментальные и расчетные (по формуле (8)) значения энтальпий переноса ДМСО из растворителя в раствор ОПЦ

Особенности предложенной модели обусловлены необходимостью учета совокупности донорного и акцепторного чисел неводных растворителей при специфической сольватации гидроксильных групп макромолекул целлюлозы (обладающих как донорными, так и акцепторными свойствами).

С целью дальнейшего развития предложенного подхода по исследованию концентрированных растворов производных целлюлозы нами проведено измерение энтальпий растворения полиэтиленгликоля (высокомолеку-

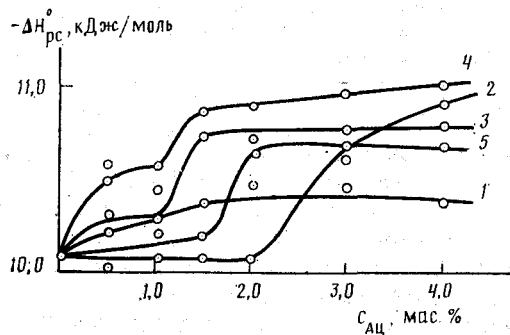


Рис. 14. Зависимости энтальпий растворения полиэтиленгликоля в растворах ацетатов целлюлозы с различными степенями замещения в диметилсульфоксиде от концентрации полимера γ : 1 — 0,63; 2 — 0,96; 3 — 1,55; 4 — 2,43; 5 — 2,90

лярный зонд) с $M=400\pm 20$ в растворах ацетатов целлюлозы с различными степенями замещения в ДМСО. Результаты термохимических измерений представлены на рис. 14. Процесс растворения ПЭГ в изученных системах характеризуется отрицательными значениями ΔH_{pc}° . Анализ полученных концентрационных зависимостей энтальпий растворения позволяет отметить их различный характер. Для растворов ацетатов целлюлозы с $\gamma=0,63$ практически отсутствует зависимость ΔH_{pc}° ПЭГ от концентрации АЦ в растворе. В случае отдельных АЦ имеет место увеличение экзотермичности растворения ПЭГ в области концентраций от 1 до 2 мас.%, что свидетельствует о взаимодействии ПЭГ–АЦ.

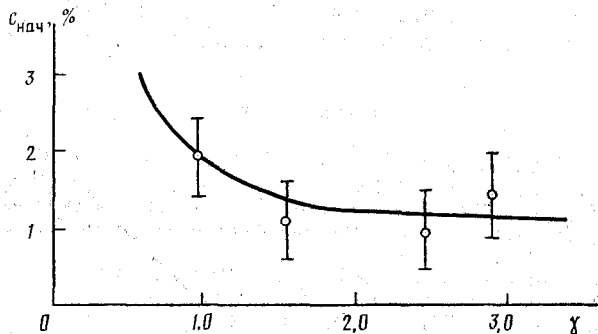


Рис. 15. Зависимость начальной концентрации изменения ΔH_{pc}° полиэтиленгликоля в растворах ацетатов целлюлозы от степени замещения

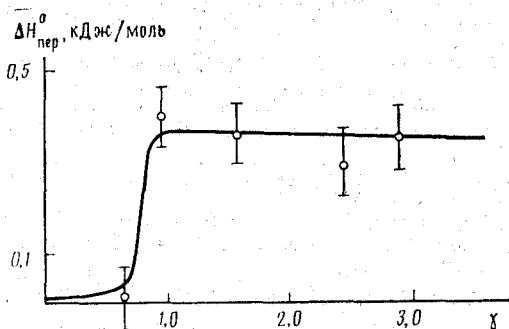


Рис. 16. Зависимость энтальпии переноса полиэтиленгликоля из диметилсульфоксида в раствор ацетатов целлюлозы с концентрацией $c_{нач}$ от степени замещения γ

На рис. 15 приведена зависимость начальной концентрации, при которой происходит рост абсолютных значений ΔH_{pc}° ПЭГ в растворах АЦ, от степени замещения γ . Эта зависимость наглядно иллюстрирует тенденцию к уменьшению $c_{нач}$ с ростом γ АЦ, что обусловлено, по-видимому, образованием флуктуационной сетки внутри- и межмолекулярных связей АЦ [3].

На рис. 16 приведена зависимость энтальпий переноса ПЭГ из ДМСО в раствор АЦ с концентрацией $c_{нач}$ от степени замещения γ . В области $0,6 < \gamma < 1,0$ наблюдается скачкообразное повышение экзотермичности переноса, что связано с усилением межмолекулярных взаимодействий ПЭГ–АЦ. При $\gamma \geq 1,0$ абсолютные величины $\Delta H_{пер}^\circ$ ПЭГ практически не зависят от степени замещения. Близкие по абсолютной величине значения $\Delta H_{пер}^\circ$ ПЭГ в растворах АЦ свидетельствуют о незначительном влия-

нии степени замещения гидроксильных групп целлюлозы ацетатными на взаимодействие ПЭГ—эфир целлюлозы. Для АЦ с $\gamma \geq 0,63$ взаимодействие ПЭГ—АЦ затруднено. Одной из возможных причин этого является, на наш взгляд, усиление сольватации макромолекул АЦ с ростом числа незамещенных ОН-групп полимера.

Таким образом, приведенный экспериментальный материал по энтальпиям растворения позволяет рассмотреть термохимические характеристики неводных растворов целлюлозы и ее производных с единых позиций на основе учета ЭДА-способности полимера и растворителя, а также выявить основные закономерности влияния физико-химических свойств растворителей на энтальпии переноса зондов в концентрированных растворах эфиров целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никифоров М. Ю., Альпер Г. А., Дуров В. А. и др. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 182–232.
2. Кальве Э., Праг А. // Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 100.
3. Мур В. Р. // Целлюлоза и ее производные/Под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. М.: Мир, 1974. С. 412.
4. Меерсон С. И., Липатов С. М. // ЖВХО им. Менделеева. 1961. Т. 6. С. 412.
5. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
6. Nakao O. // Sen-i Kogyo. 1971. V. 4. № 1. P. 128.
7. Philipp B., Schleicher H., Wagenknecht W. // Chem. Technol. 1977. В. 7. № 11. S. 702.
8. Philipp B., Schleicher H., Wagenknecht W. // Cellulose Chem. Technol. 1978. В. 12. № 5. S. 529.
9. Цветков В. Г. // Термодинамика органических соединений/Под ред. И. Б. Рабиновича. Горький: ГГУ, 1986. С. 85.
10. Цветков В. Г., Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я., Прохоров А. В. // Там же. Горький: ГГУ, 1982. С. 54.
11. Кленкова Н. И. // Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука, 1976. 364 с.
12. Завьялов Н. А., Покровский С. А., Мясоедова В. В., Крестов Г. А. // Термодинамика растворов неэлектролитов. Иваново: Ин-т химии неводных растворов АН СССР, 1989. С. 60.
13. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976.
14. Иоелович М. Я. // Химия древесины. 1985. № 5. С. 3.
15. Цветков В. Г., Иоелович М. Я., Кайминь И. Ф., Рейзиньш Р. Э. // Химия древесины. 1980. № 5. С. 12.
16. Hollenbeck R. G., Pesck G. E., Kildsig D. O. // J. Pharmac. Sci. 1978. V. 67. № 11. P. 1599.
17. Жарковский Д. В. Физико-химические исследования целлюлозы и ее эфиров. Минск: Технологический институт, 1960. 135 с.
18. Guthrie J. C. // J. Text. Inst. 1949. V. 40. P. 1489.
19. Михайлов Н. В., Файнберг Э. З. // ДАН СССР. 1956. Т. 109. № 6. С. 1160.
20. Файнберг Э. З., Михайлов Н. В., Папков С. П. // Высокомолекуляр. соединения. 1967. Т. 9А. № 7. С. 1483.
21. Зенков И. Д., Залепухин Р. В., Соловецкий В. И., Папков С. П. // Там же. 1988. Т. 30А. № 8. С. 1718.
22. Душанский А. В., Некряч Е. Ф. // Научн. тр. Ленингр. лесотехн. акад. 1960. Вып. 91. № 1. С. 3.
23. Morrison I. L., Driesiuch M. A. // Canad. J. Chem. 1959. V. 37. № 9. P. 1379.
24. Greyson I., Levi A. A. // J. Polymer. Sci. A. 1963. V. 1. P. 3333.
25. Осовская И. И., Дымарчук Н. П., Мищенко К. П. // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. № 11. С. 2525.
26. Адамович Т. Б., Шишко А. М., Капуцкий В. Е. и др. // Теплоты смачивания в воде целлюлозы и монокарбоцеллюлозы // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1974. Деп. в ВИНТИ. 9.09.74. № 2453-74.
27. Магюшин Ю. Н., Конькова Т. С., Воробьев А. Б., Лебедев Ю. А. // Физические и физико-химические аспекты активации целлюлозы. Рига, 1981. С. 101.
28. Осовская И. И. // Там же. С. 96.
29. Усманов Х. У., Хакимов И. Х. // Узб. хим. журн. 1959. № 5. С. 30.
30. Липатов С. М., Жарковский Д. В., Заграевская И. М. // Коллоидн. журн. 1959. Т. 21. № 5. С. 526.

31. Жарковский Д. В., Емельянова С. М. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. 1964. № 1. С. 61.
32. Кувшинникова С. А., Бернарделли А. Е., Мищенко К. П. и др. // Тр. Ленинград. ин-та ЦБП. 1970. Вып. 25. С. 98.
33. Макига Р. Г., Пириг Я. Н., Кивелюк Р. Б. // Тр. Львовского ин-та геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР. 1985. С. 34.
34. Голова Л. К., Куличихин В. Г., Папков С. П. // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28А. № 9. С. 1795.
35. Гойхман А. Ш., Соломко В. П. // Высокомолекулярные соединения включения. Киев, 1982.
36. Цветков В. Г., Александров Ю. А., Шехунова В. М., Николаев П. Н. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 10. С. 2293.
37. Соколов В. В., Иванов А. В., Полторацкий Г. М. // Тез. докл. 9 Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике. Тбилиси, 1982. С. 181.
38. Цветков В. Г., Наймарк Н. И., Цветкова Л. Я., Зуева О. А. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 8. С. 1813.
39. Аксельрод Г. З., Юрьев В. И. // Материалы научно-технич. конф. ЛТА. 1968. Т. 22(42). С. 82.
40. Новикова Н. В., Матюшин Ю. Н., Конькова Т. С. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 10. С. 2319.
41. Новикова Н. В., Матюшин Ю. Н., Сонин В. Ф., Рыжова Т. Л. // Там же. № 9. С. 2095.
42. Basedow A. M., Ebert K. H., Feigenlutz W. // Macromol. Chem. 1980. V. 181. № 5. P. 1071.
43. Dale B. E., Isao G. T. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. № 4. P. 1233.
44. Иоселович М. Я. // Химия древесины. 1985. № 5. С. 111.
45. Иванов А. В. Термохимия взаимодействия целлюлозы с щелочными растворами железовинилнатриевого комплекса: Дис. ... канд. хим. наук. Л., 1984. 148 с.
46. Соколов В. В. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по калориметрии. Черногоровка, 1977. С. 252.
47. Крылатов Ю. А., Талмуд С. Л., Туманова Г. Л. и др. // Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45. № 1. С. 81-85.
48. Цветков В. Г., Наймарк Н. И., Цветкова Л. Я., Зуева О. А. // Там же. 1984. Т. 57. № 8. С. 1813.
49. Dale B. E. // J. Polym. Sci. 1981. V. 19. P. 999.
50. Крылатов Ю. А., Туманова Г. А., Талмуд С. Л. // Там же. 1973. Т. 46. № 8. С. 1806.
51. Dale B. E., Isao G. T. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. P. 3163.
52. Архипов М. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1961. Т. 4. № 1. С. 123.
53. Марченко Г. Н., Цветков В. Г., Маршева В. Н. и др. // Термодинамические свойства растворов. Иваново, 1984. С. 37.
54. Киселев В. П., Шахова Е. М., Файнберг Э. З. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18А. С. 847.
55. Покровский С. А., Завьялов Н. А., Мясоедова В. В. Энтальпии растворения декстранов в индивидуальных и смешанных растворителях. М.: ИНХР АН СССР, 1988. 6 с. Деп. в ВИНТИ. 4.05.88. № 3382-В.
56. Тагер А. А., Карпин В. А. // Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. № 9. С. 1036.
57. Целлюлоза и ее производные/Под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. М.: Мир, 1974. Т. 1. С. 499.
58. Цветков В. Г. // Методы исследования целлюлозы/Под ред. В. П. Карливана. Рига: Зинатне, 1981. С. 126.
59. Генин А. Л., Банацкая М. И., Никитин И. В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. № 8. С. 1717.
60. Абашкин В. А., Крестов Г. А. // ДАН СССР. 1986. Т. 291. № 5. С. 1135.
61. Белоусов В. П., Панов М. Ю. // Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
62. Keizo M. // Macromolec. 1984. V. 17. № 3. P. 449.
63. Balk R. W., Somsen G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V. 82. № 1. P. 933.
64. Basedow A. M., Ebert K. H., Emmert J. // Macromol. Chem. 1979. V. 180. № 5. P. 1339.
65. Дараган В. А., Ильина Е. Э., Мясоедова В. В. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по кислотно-основным взаимодействиям и сольватации неэлектролитов. Харьков, 1987. С. 106.
66. Алексеева О. В. Диаграммы состояния и реологические характеристики систем целлюлоза-трифторуксусная кислота-хлороформ: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИНХР АН СССР, 1988. 122 с.
67. Мясоедова В. В., Адамова О. А., Крестов Г. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26Б. № 3. С. 215.
68. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.

69. Батов Д. В., Набилков А. И., Серебрякова А. Л., Королев В. П. // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по проблемам сольватации и комплексообразования в растворах. Иваново, 1989. С. 254.
70. Сафронов А. П., Тагер А. А., Войт В. В. // Высокмолекуляр. соединения. 1988. Т. 30А. № 1. С. 2360.
71. Marcus Y. // J. Solut. Chem. 1984 V. 13. № 9. P. 599.
72. Меерсон С. И., Петрюк А. М., Вассерман А. М. // Cell. Chem. and Technol. 1977. № 11. P. 173.
73. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.
74. Kamlet M. J. et al. // Progr. Phys. Org. Chem. 1981. V. 13. P. 485-630.
75. Справочник химика. М.; Л.: ГХИ, 1963. Т. 1. 1071 с.
76. Рабек Я. // Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Ч. 1. 384 с.
77. Львовский Е. Н. Статистические методы построения эмпирических формул. М.: Высш. шк., 1988. 239 с.
78. Соломонов Б. Н., Коновалов А. И., Горбачук В. В. и др. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 9. С. 1889.

Институт химии неводных растворов, Иваново