

Структурно-морфологические особенности систем, содержащих кристаллосольваты

The structural-morphological features of systems containing crystallosolvants

Муратбекова А.А.¹, Шамбилова Г.К.², Татеева А.Б.¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: t.alm_ab1@mail.ru);

²Атырауский государственный университет им. Х.Досмухамедова (e-mail: shambilova_gulba@mail.ru)

N-метилморфолин-N-оксид жасанды гидрофобты полимерлерді жақсы еріте алатын қабілеті бар екендігі және бұл жағдайда полимерлердің еруі әр түрлі құрамды кристалды сольваттардың түзілуімен коса жүретіні анықталған. Құрамында кристалды сольваттары бар жүйелердің құрылымды-морфологиялық ерекшеліктеріне аса назар аударылған.

The dissolvent ability of the N-methylmorpholyn-N-oxide toward to the hydrophobic synthetic polymers is established. The solution of the polymers accompanied by formation of different structure crystallosolvats. Especial attention is focused to the structural-morphological features of systems containing crystallosolvats.

Применение алифатических и циклоалифатических амин оксидов в качестве растворителей целлюлозы получило бурное развитие в 60-х годах прошлого столетия. Наиболее эффективным растворителем целлюлозы был признан N-метилморфолин-N-оксид (ММО). При этом наибольшей растворяющей способностью обладает безводный ММО, имеющий температуру плавления ($T_{пл.}$), равную 182 °С. Наличие в молекуле безводного ММО на атоме кислорода двух свободных неподеленных электронных пар позволяет ему взаимодействовать с двумя протонодонорными группами. Однако безводная форма ММО термически неустойчива. Увеличение содержания воды в ММО приводит к формированию наиболее широко используемой моногидратной формы (МГ ММО) с невысокой температурой плавления — ~78 °С при содержании воды 13,3 %.

Ранее [1] была сделана попытка сорастворения целлюлозы с некоторыми ЖК сополиэфирами (СПЭ) в МГ ММО. Проведение детальных исследований эффективности ММО как растворителя, выявление общих закономерностей специфических взаимодействий ММО с гидрофобными синтетическими полимерами и фазово-структурных особенностей образующихся растворов привели к рассмотрению этих вопросов на примере алкиленароматических сополиэфиров и полиамидов.

Экспериментальная часть

Методики синтеза и основные свойства используемых СПЭ описаны в работах [2–5]. Растворителями полимеров выбраны различные гидратные формы ММО — моногидратная и более высокоплавкая, содержащая около 8–10 % воды.

Для проведения рентгеноструктурных исследований использовали дифрактометры ДРОН-3 и ДРОН-3М (CuK $_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр), снабженные высокотемпературной камерой (точность поддержания температуры $\pm 1^{\circ}$), и установку ИРИС-3.0 (CuK $_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр, плоская кассета). Дифрактограммы и фоторентгенограммы исследуемых образцов получены при съемке на просвет.

Результаты и их обсуждение

Дифрактограммы исходных компонентов — ГП-10 и МГ ММО, а также раствора ГП-10 в МГ ММО при 20 °С представлены на рисунке 1. Из рисунка видно, что угловые положения рефлексов $2\theta_i$, зафиксированные для раствора, кардинально отличаются от значений $2\theta_i$ для МГ ММО и ГП-10. Следует отметить одну особенность дифрактограмм раствора и исходного ГП-10. Первые три рефлекса на дифрактограмме ГП-10 проявляются и на дифрактограмме раствора. Этот факт можно было бы рассматривать как совпадение, если не принимать во внимание, что эти рефлексы являются не экваториальными и лежат соответственно на 1-й, 2-й и 3-й слоевых линиях на фоторентгенограмме ориентированного ГП-10.

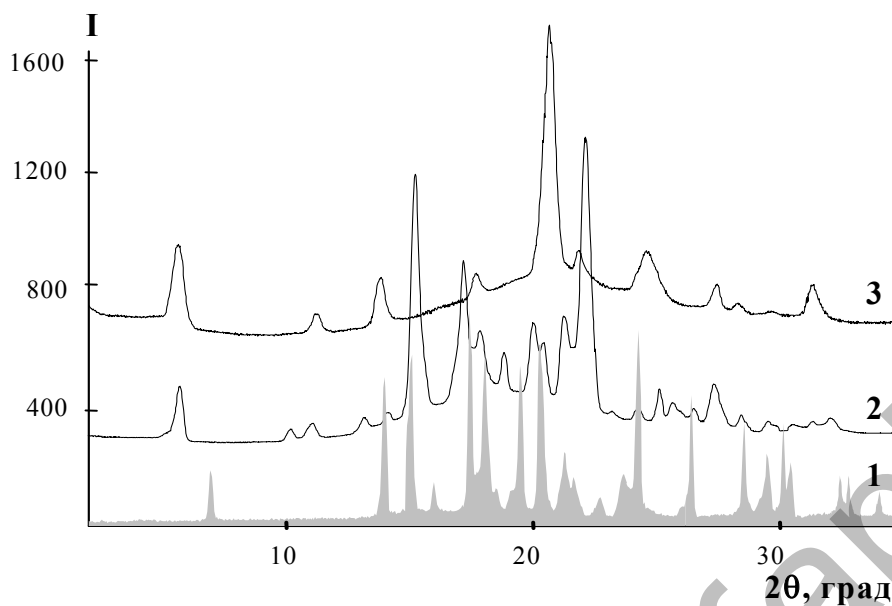


Рис. 1. Дифрактограммы растворителя МГ ММО (1), гомополимера ГП-10 (3) и раствора в МГ ММО, содержащего 40 % ГП-10 (2) при 20 °С

В этом случае одинаковое угловое положение этих трех рефлексов свидетельствует о том, что молекулы МГ ММО, встраиваясь между молекулами полимера, изменяют межмолекулярную упорядоченность, не нарушая при этом его внутримолекулярной периодичности. Об этом свидетельствуют и результаты РСА, полученные при нагревании раствора. На рисунке 2 дифрактограмма 40 % раствора ГП-10 при 120 °С содержит три перекрывающихся аморфных гало с максимумами при $2\theta = 11,6; 18,1$ и $23,5^\circ$ с соотношением интенсивностей $I_1:I_2:I_3 = 61:100:38$. Центры тяжести первых двух аморфных гало для раствора существенно смещены в область малых углов по сравнению с расплавом ГП-10, для которого кривая интенсивности аморфного рассеяния представляет собой одно аморфное гало с максимумом при $2\theta = 19,1^\circ$. Существенные изменения в распределении интенсивности аморфного рассеяния при переходе от ГП-10 к его раствору в МГ ММО говорят об изменении статистики распределения межмолекулярных расстояний в сторону их увеличения.

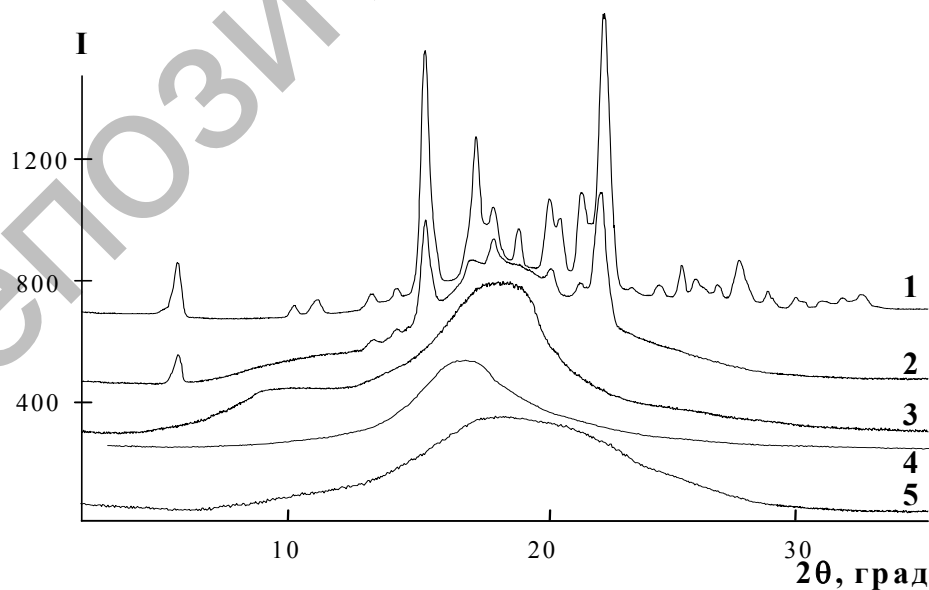


Рис. 2. Дифрактограммы 40 %-ного раствора ГП-10 в МГ ММО при 20 °С (1), 110 °С (2), 120 °С (3), а также МГ ММО при 90 °С (4) и ГП-10 при 200 °С (5)

Фоторентгенограмма закристаллизованного аддукта ГП-10 с МГ ММО содержит большое число дебаевских колец с неравномерным распределением интенсивности вдоль колец, свидетельствующее о крупнозернистой структуре сольвата с размером кристаллитов L более 1000 \AA . Такие значения L не характерны для полимерных кристаллов, величины L которых не превышают 400 \AA . Полученные фоторентгенограммы ГП-10, МГ ММО и предполагаемого кристаллосольвата, образованного ГП-10 в растворе МГ ММО при концентрации 40 %, характеризуются полным отсутствием идентичности их кристаллических решеток. Следовательно, структура их кристаллических фаз принципиально различна.

Полученные результаты с достаточно высокой степенью достоверности позволяют заключить, что в процессе растворения СПЭ в МГ ММО при повышенных температурах и при последующем охлаждении этих растворов образуются новые кристаллографические образования — кристаллосольваты (КС) СПЭ с ММО.

При расширении концентрационного интервала исследованной системы существенно изменяется ее фазовый состав. При содержании ГП-10 в растворе МГ ММО, равном 10 %, дифрактограмма системы представляет собой суперпозицию двух кристаллических фаз — КС и МГ ММО.

Если увеличить содержание ГП-10 в растворе МГ ММО до 60 %, то на дифрактограмме образца (рис. 3, кривая 1) появляется малоугловой рефлекс при $2\theta = 2,99^\circ$ ($d = 29,61 \text{ \AA}$), соответствующий равновесной упорядоченной высокотемпературной ЖК-фазе, реализующейся при нагреве исходного полимера ГП-10 до $150\text{--}160^\circ\text{C}$ (рис. 3, кривая 2).

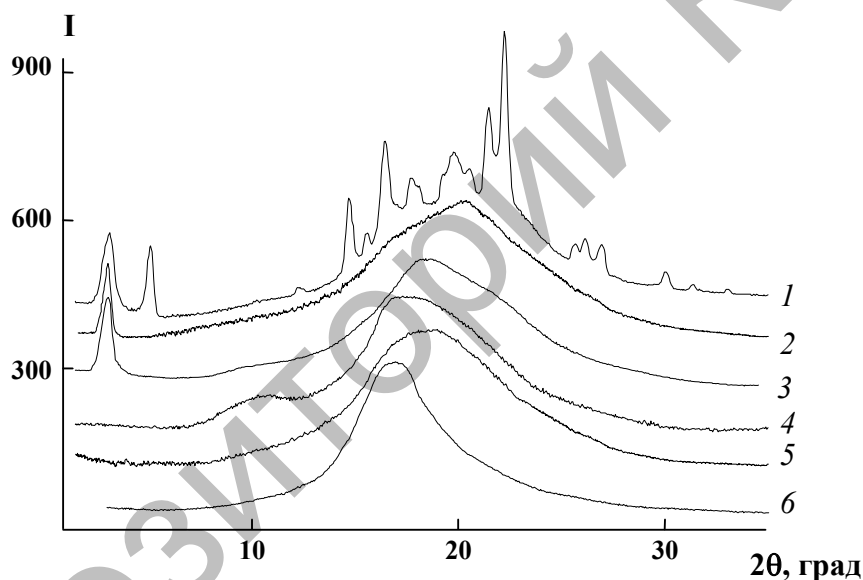


Рис. 3. Дифрактограммы 60 %-ного раствора ГП-10 в ММО при 20°C (1), полимера ГП-10 при 160°C (2), 60 %-ного раствора ГП-10 при 87°C (3) и 165°C (4), полимера ГП-10 при 160°C (5), а также моногидрата ММО при 90°C (6)

На дифрактограмме 60 %-ного раствора ГП-10 в МГ ММО при 20°C присутствует рефлекс, относящийся к высокоупорядоченной фазе полимера. Это позволяет предположить, что раствор содержит две фазы: КС и полимер в ЖК-фазе или ЖК-сольват.

Из рисунка 3 видно, что некристаллическая составляющая раствора характеризуется аморфным рассеянием, кривая распределения интенсивности $I_a(2\theta)$ которой практически совпадает с аналогичной кривой для ГП-10 в ЖК-состоянии (кривые 1 и 2). Учитывая, что эти дифрактограммы были получены при 20°C для раствора и 160°C для ГП-10, можно полагать, что некристаллическая составляющая раствора содержит молекулы МГ ММО, а значит, некристаллической компонентой раствора является ЖК-сольват. При этом угловое положение малоуглового рефлекса, характеризующего межслоевую периодичность, не меняется при переходе от ЖК-полимера к ЖК-сольвату. Полярные молекулы МГ ММО, сконцентрированные в смектических слоях, образованных полярными мезогенными фрагментами макромолекул полиэфира, нарушают внутрислоевую периодичность, но не изменяют межслоевую периодичность, которая лимитируется гидрофобными алифатическими спейсерами. Структура

образующегося ЖК-сольвата в какой-то степени идентична структуре высокотемпературной термотропной мезофазе — SmC, образующейся при нагреве высокоупорядоченной 3D-фазы. Если в полимере переход 3D-фазы \Rightarrow SmC связан с потерей порядка в слое за счет увеличения молекулярной подвижности при его нагреве, то в высококонцентрированном растворе полимера в МГ ММО внутрислойовой порядок нарушится за счет специфических взаимодействий мезогенных фрагментов ГП-10 с молекулами растворителя.

Отличительной особенностью образующихся КС является их повышенная устойчивость к воде, поскольку они сохраняют свою структуру при добавлении воды в количестве 80 %. По всей видимости, макромолекулы гидрофобного полимера экранируют чувствительные к воздействию воды молекулы ММО, в результате чего образуется «гидрофобизованные» кристаллосольваты ГП-10 с МГ ММО.

References

1. *Kulichikhin V.G., Dreval V.E., Shatalova A.M., Golova L.K., Bilibin A.Y.* // *Supramolecular compounds. A.* — 2002. — Vol. 44. — № 12. — P. 2199.
2. *Bilibin A.Y., Zuev V.V., Skorokhodov S.S.* // *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* — 1986. — Vol. 6. — P. 601.
3. *Skrifvars M.* *Doc. Chem.* — Helsinki: University of Helsinki, 2000.
4. *Jackson W., Kuhfuss H.F.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* — 1976. — Vol. 14. — P. 2043.
5. *Bilibin A.Y., Andreeva N.A., Shepelevsky A.A., Skorokhodov S.S.* *A.s. 792834 USSR* // *Bull. inv.* — 1982. — P. 284.