

УДК 541.64:536.7:547.458.82

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ КРАХМАЛА И НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ¹

© 2002 г. А. И. Суворова, А. П. Сафронов, О. А. Мельникова

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 22.01.2001 г.

Принята в печать 29.05.2001 г.

Экспериментально изучены термодинамические функции смешения крахмала с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы в пленках, полученных из водных растворов при разных температурах. Калориметрическим и сорбционным методом определены энтальпии растворения в воде и изотермы сорбции паров воды для композиций с разным содержанием крахмала. По термодинамическому циклу рассчитаны значения энтальпии, энергии Гиббса и энтропии смешения крахмала с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы во всей области составов. Показано, что все термодинамические функции отрицательны, что свидетельствует о термодинамической совместимости, сильном межмолекулярном взаимодействии между компонентами и сильном упорядочении при образовании смесей. Повышение температуры получения пленок приводит к увеличению сродства компонентов, которое обусловлено в основном, энтропийными причинами. Материалы на основе смесей природных полимеров друг с другом и с синтетическими полимерами представляют большой интерес [1]. Такие смеси могут быть использованы для создания новых материалов, которые обладают не только многими ценными свойствами, но и экологически безопасны.

Практическое применение получили смеси полимеров на основе природных полисахаридов, таких как крахмал, целлюлоза, производные целлюлозы. Смеси крахмала с ПЭ, сополимерами этилена и винилацетата, поликапролактоном стали основой промышленно производимых биоразлагаемых материалов [2–5]. Биоразлагаемые пленки были получены из смесей карбамата целлюлозы и крахмала [6], крахмала и целлюлозы [7]. Перспективны также смеси крахмала с метиловыми и карбоксиметиловыми производными целлюлозы [8]. Одной из систем такого рода являются смеси крахмала с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) [9].

При получении композиционных материалов на основе разных по химическому строению полимеров возникает вопрос о термодинамической совместимости и термодинамической устойчивости систем. Однако термодинамика образования смесей природных и синтетических полимеров

изучена мало. В литературе имеются данные о термодинамике взаимодействия крахмала, целлюлозы и ряда ее производных с водой [10–13]. Так, в работе [10], авторы исследовали адсорбцию воды натриевой солью КМЦ. На основании полученных изотерм сорбции были рассчитаны термодинамические функции (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия), которые оказались отрицательными. Термодинамические характеристики системы крахмал–вода были подробно исследованы в работах [12, 13]. В работе [12] приведены результаты исследования водопоглощения крахмала, полученные методами газовой хроматографии и изотермической сорбции в широком диапазоне температур и концентраций. Было показано, что ниже 175°C изотермы сорбции паров воды имеют S-образный вид, а при более высокой температуре изотермы хорошо описываются теорией Флори. В работе [14] методом ДСК исследованы водные растворы аморфного крахмала. Было показано, что при увеличении температуры происходит процесс разупорядочения, сопровождающийся поглощением тепла в количестве 60 Дж/г. В работах [15, 16] была предложена модель взаимодействия аморфного крахмала с водой, основанная на пред-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-96454) и Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (грант REC-005; 2000).

E-mail: Anna.Suvorova@usu.ru (Суворова Анна Исааковна).

ставлении о существовании различных видов внутри- и межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами крахмала и водой. Имеются данные, полученные с помощью ДСК, о влиянии сухой горячей обработки картофельного крахмала на желатинизацию в воде и реологические свойства полимера [17].

Однако термодинамическая совместимость крахмала с производными целлюлозы практически не исследована, отсутствуют экспериментальные данные о межмолекулярном взаимодействии между полимерными компонентами в таких смесях.

Смеси на основе производных целлюлозы обычно получают из совместных растворов компонентов испарением растворителя или осаждением. Поскольку температура стеклования производных целлюлозы выше температуры разложения, образующаяся композиция получается в метастабильном кинетически заторможенном состоянии. В этой связи представляет интерес изучение влияния температуры получения композиции на термодинамические функции смешения.

Задача настоящей работы состояла в определении энергии Гиббса, энтальпии и энтропии смешения крахмала с натриевой солью КМЦ во всей области составов для пленок, полученных из водных растворов испарением растворителя при 298 К и при повышенной температуре. С методической точки зрения была выбрана температура 353 К, которая на 55 К выше комнатной, однако достаточно удалена от температуры кипения воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили натриевая соль КМЦ (Na-КМЦ) квалификации ч. по ТУ 6-55-39-90 с $M_n = 1.0 \times 10^5$ (определена согласно работе [18]), $\rho = 1.59$ г/см³ и степенью замещения 0.7–0.9 и крахмал растворимый (КР) квалификации ч., по ГОСТ 10163-76 с $M_n = 2.5 \times 10^3$ и с йодным числом 19.05% (определено согласно работе [19]), состоящий из амилозы.

Пленки на основе бинарных смесей полимеров Na-КМЦ–КР в массовом соотношении компонентов 2 : 8, 3 : 7, 1 : 1, 3 : 7, 8 : 2 готовили испарением 1%-ных водных растворов соответствующих полимеров при 298 и 353 К на ПЭ подложке. Все полученные пленки визуально были гомогенны и прозрачны. Одну серию пленок сушили при комнатной температуре (298 К), а другую – в термостате при 353 К. Затем для полного удаления влаги образцы сушили до постоянной массы при 298 К и

остаточном давлении 50 Па и хранили под вакуумом.

Рентгенографическое исследование пленок на дифрактометре ДРФ-2 в излучении CuK_α в диапазоне углов (5° – 40° 2θ) показало отсутствие кристалличности всех исследуемых систем [20].

Все термодинамические измерения проводили при 298 К.

Для определения энергии Гиббса смешения экспериментально изучали сорбцию паров воды пленками образцов индивидуальных полимеров и их смесей разного состава. Изотермы сорбции получали весовым вариантом метода интервальной статической сорбции на сорбционной установке с ртутным манометром. Количество паров воды, поглощенное полимером из паровой среды при определенном относительном давлении, измеряли, используя весы Мак-Бена с чувствительностью кварцевой спирали, равной 4 мг/мм.

Для определения энтальпий смешения полимеров находили энтальпии растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ полимеров и их смесей в воде на микрокалориметре ДАК-1-1 типа Кальве с чувствительностью 0.033 В/Вт. Калориметрические опыты заключались в измерении количества теплоты, выделявшейся при разбивании ампул с навеской пленки полимера или полимерной композиции в избыток воды при периодическом перемешивании. Погрешность в определении величин энергий Гиббса и энтальпий смешения не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что термин “совместимость” по отношению к полимерной композиции подразумевает образование термодинамически устойчивой системы полимер–полимер [21].

Важнейшие термодинамические характеристики многокомпонентной системы (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия смешения), которые позволяют оценить термодинамическое сродство компонентов, устойчивость образующихся систем, наличие межмолекулярного взаимодействия, процессов упорядочения в системе не могут быть непосредственно измерены для смесей полимеров. На практике их рассчитывают по методу, предложенному в работе [22], с использованием цикла, представленного уравнением

$$-\Delta\Psi_x = \Delta\Psi_3 - (\omega_1\Delta\Psi_1 + \omega_2\Delta\Psi_2), \quad (1)$$

где $\Delta\Psi_1$, $\Delta\Psi_2$, и $\Delta\Psi_3$ – термодинамические функции растворения 1 г первого, второго полимера и их смеси в общем растворителе; $\Delta\Psi_x$ – термодина-

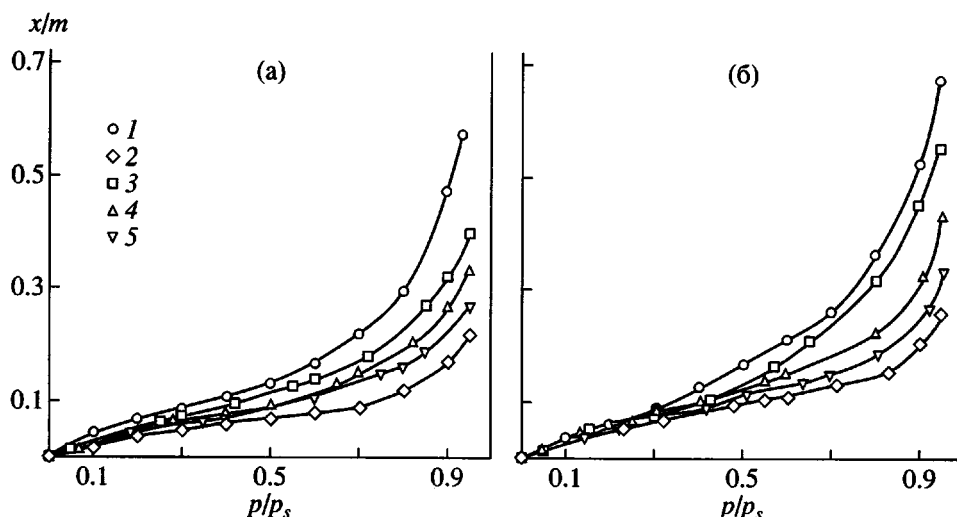


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды x/m образцами Na-КМЦ (1), КР (2), а также их смесями состава 75 : 25 (3), 50 : 50 (4) и 25 : 75% (5). Пленки получены при 298 (а) и 353 К (б).

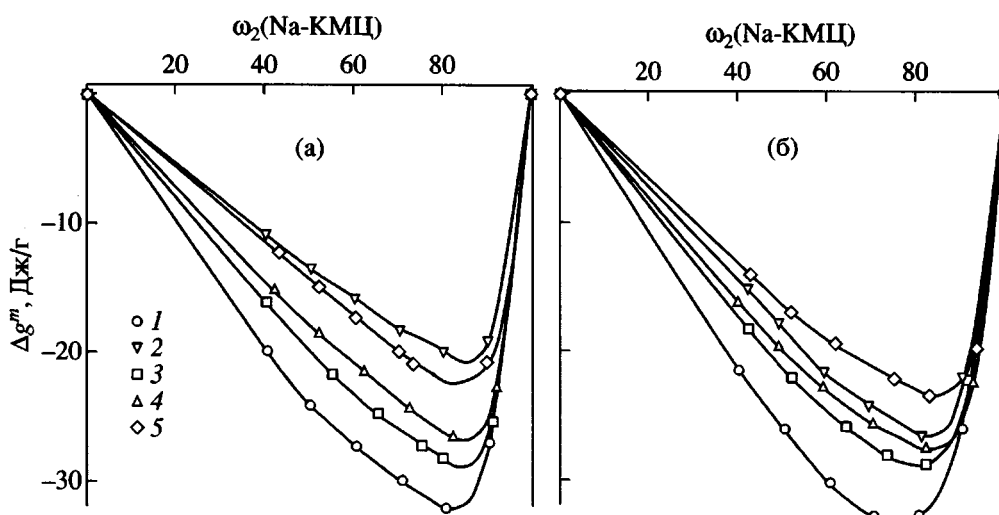


Рис. 2. Удельные средние энергии Гиббса смешения с водой Na-КМЦ (1), КР (2), а также их смесей состава 75 : 25 (3), 50 : 50 (4) и 25 : 75 (5). Пленки получены при 298 (а) и 353 (б).

мическая функция смешения композиции данного состава; ω_1 , ω_2 – массовые доли полимеров в смеси.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров воды пленками на основе Na-КМЦ, КР и их смесей различного состава. Изотермы сорбции во всех случаях имеют S-образный вид с выпуклым относительно оси давлений пара начальным участком. Такой вид изотермы сорбции характерен для стеклообразных полимеров, неограниченно смешивающихся с растворителем. Начальный участок отвечает такому состоянию системы полимер–вода, когда происходят одновременно процессы физической адсорбции воды в неплотностях упаковки

полимера и набухание последнего [23]. Из рис. 1 видно, что во всей области p/p_s наибольшую сорбционную способность по отношению к воде для пленок обеих серий имеет Na-КМЦ, наименьшую – КР. Смесы всех составов занимают промежуточное положение.

На основании полученных данных по уравнению

$$\Delta\mu_1 = (RT/M_1)\ln p/p_s \quad (2)$$

определяли изменение химического потенциала $\Delta\mu_1$ воды в процессе сорбции. Изменение химического потенциала полимера $\Delta\mu_2$ было рассчитано по уравнению Гиббса–Дюгема [24]. Средние

энергии Гиббса смешения Na-КМЦ, КР и их смесей с водой вычисляли по уравнению [22]

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta \mu_1 + \omega_2 \Delta \mu_2 \quad (3)$$

Полученные результаты представлены на рис. 2 в виде зависимости Δg^m от массовой доли полимера (или смеси) в растворе. Все кривые лежат в области отрицательных значений Δg^m и выпуклы относительно оси составов. Термодинамическое сродство к воде наибольшее для Na-КМЦ и наименьшее – для КР независимо от температуры приготовления пленок. Смеси занимают промежуточное положение, и для них сродство к воде монотонно возрастает с увеличением содержания Na-КМЦ в системе.

На рис. 3 представлены значения энергии Гиббса смешения, рассчитанные по уравнению (1), для смесей Na-КМЦ с КР. Видно, что энергия Гиббса смешения отрицательна для смесей всех изученных составов ($\Delta g_x < 0$). При этом отрицательные значения Δg_x пленок, полученных при повышенной температуре, несколько превышают по абсолютной величине значения Δg_x пленок, полученных при комнатной температуре. Вторая производная энергии Гиббса смешения по составу положительна во всем концентрационном диапазоне. Данные рис. 3 свидетельствуют о термодинамической совместимости и устойчивости смесей Na-КМЦ и КР во всей области составов.

На рис. 4 приведены концентрационные зависимости $\Delta H_{\text{раств}}$ смеси Na-КМЦ–КР в воде. $\Delta H_{\text{раств}}$ принимает отрицательные значения во всей области составов, т.е. процесс растворения идет с выделением тепла. С повышением концентрации крахмала в системе $\Delta H_{\text{раств}}$ изменяется экстремально вне зависимости от условий формования пленок. Для смесей, полученных при комнатной температуре, энтальпия растворения во всей области составов более отрицательна, чем для смесей, сформованных при высокой температуре. Этот результат согласуется с закономерностями влияния температуры на избыточный объем смешения крахмала с водой [13].

По величине $\Delta H_{\text{раств}}$ с использованием уравнения (1) рассчитали значения средней удельной энтальпии смешения Δh_x между полимерами в композициях.

Концентрационные зависимости Δh_x представлены на рис. 5а. Видно, что для изученных систем значения Δh_x отрицательны во всей области составов, т.е. взаимодействие между полимерами сопровождается выделением тепла, что свидетельствует о наличии сильного межмолекулярного взаимо-

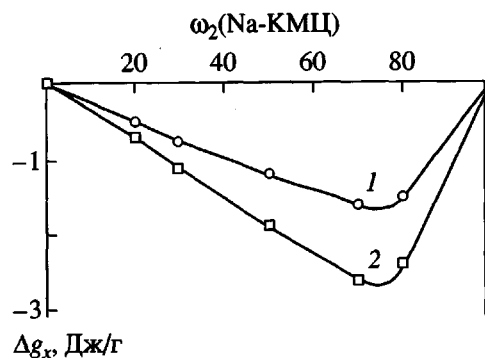


Рис. 3. Концентрационная зависимость средней энергии Гиббса смешения Na-КМЦ с КР для пленок, полученных при 298 (1) и 353 К (2).

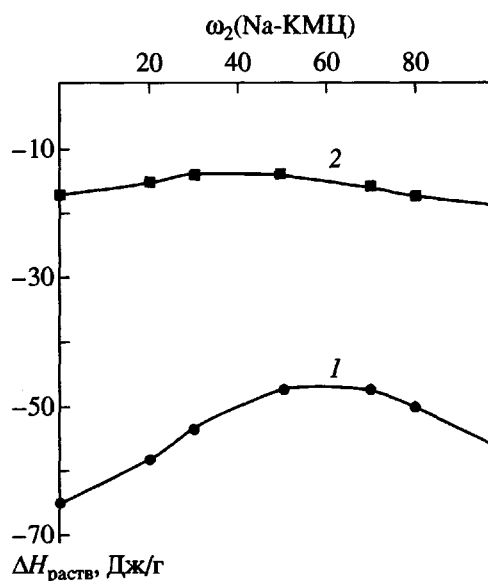


Рис. 4. Графики зависимости энтальпии растворения в воде пленок Na-КМЦ–КР, полученных при 298 (1) и 353 К (2).

действия между Na-КМЦ и крахмалом. Концентрационные зависимости Δh_x этой системы выражаются плавными кривыми с одним минимумом. При этом абсолютные значения Δh_x для смесей, приготовленных при комнатной температуре, превышают абсолютные значения Δh_x смесей, полученных при повышенной температуре.

С помощью данных об энергии Гиббса смешения и энтальпии смешения по известному соотношению [24]

$$\Delta g_x = \Delta h_x - T \Delta s_x \quad (4)$$

рассчитали значения энтропии смешения полимеров друг с другом ($T \Delta s_x$).

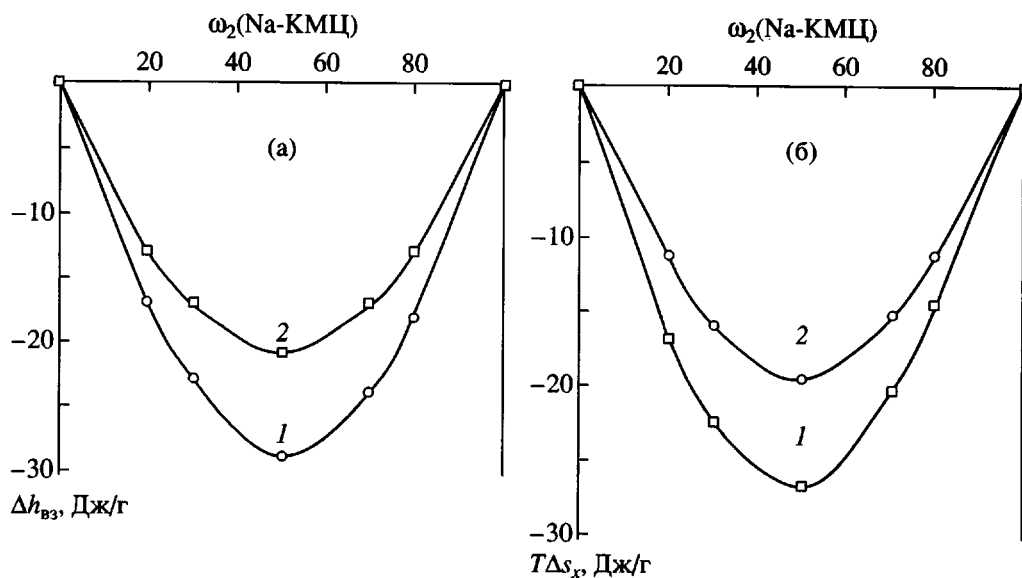


Рис. 5. Концентрационные зависимости энтальпии (а) и энтропии смешения (б) системы Na-KMЦ-KP для пленок, полученных при 298 (1) и 353 К (2).

На рис. 5б показаны концентрационные зависимости величин $T\Delta s_x$ для смесей Na-KMЦ с КР. Видно, что для всех смесей они представляются плавными кривыми с минимумом, лежащими в области отрицательных величин $T\Delta s_x$. Можно предположить, что при образовании пленки происходит упорядочение компонентов в смеси, сопровождающееся уменьшением энтропии. Величины $T\Delta s_x$ для смесей, приготовленных при 298 К по абсолютному значению больше, чем $T\Delta s_x$ для смесей, приготовленных при 353 К.

Таким образом, данные приведенные на рис. 3–5, показывают, что температура приготовления пленки по-разному влияет на термодинамические функции смешения компонентов. При повышении температуры формования увеличиваются отрицательные значения энергии Гиббса смешения Δg_x , т.е. сродство компонентов усиливается, однако при этом отрицательные значения Δh_x уменьшаются, т.е. энергетическое взаимодействие между компонентами в пленке ослабляется и степень упорядочения уменьшается.

Как уже было отмечено, в исследованных смесях КР и Na-KMЦ кристалличность не обнаруживается. Это означает, что все образцы находились в стеклообразном состоянии. При получении композиции из раствора в процессе удаления растворителя фиксируется структура пленки, характерная для температуры, при которой происходит процесс формования. В исследованном случае это 298 и 353 К. И в том, и в другом случае образовались аморфные метастабильные системы. Наблю-

даемые различия в термодинамических функциях Δg_x , Δh_x , $T\Delta s_x$ отражают, очевидно, тонкие различия в их структуре.

По-видимому, в процессе формования пленки возникают водородные связи между гидроксильными и карбоксильными группами КР и Na-KMЦ. При испарении растворителя конформации макромолекул замораживаются и эти связи фиксируются. Величина Δh_x , как интегральная характеристика, отражает в том числе и суммарную энергию этих связей, а величина $T\Delta s_x$ – степень упорядочения по сравнению с исходными компонентами. Отрицательные значения $T\Delta s_x$, по-видимому, свидетельствуют о дополнительных ограничениях конформационного набора макромолекул при образовании смеси КР-Na-KMЦ.

При повышении температуры тепловое движение препятствует образованию водородных связей между Na-KMЦ и КР в пленке, и при испарении растворителя фиксируется структура смеси, содержащая меньшее количество таких связей. Поэтому Δh_x для композиций, полученных при 353 К, меньше по абсолютной величине. Вместе с тем уменьшение числа межмолекулярных связей снижает ограничения конформационного набора, что уменьшает отрицательные значения $T\Delta s_x$. Соотношение энтальпийного и энтропийного вкладов в смесях Na-KMЦ с КР таково, что энергия Гиббса смешения становится более отрицательной в смесях, полученных при более высокой температуре. Это означает, что в термодинамическом смысле сродство компонентов смеси Na-KMЦ и КР

возрастает, что обусловлено в основном энтропийными причинами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. // Успехи химии. 2000. V. 69. № 5. P. 494.
2. Röper H., Koch H. // *Starch/Stärke*. 1990. V. 42. № 4. P. 123.
3. Bastioli C. // *Degradable Polymers. Principles and Application* / Ed. by Scott G., Gilead D. London: Chapman and Hall, 1995. P. 113.
4. Simmons S., Thomas E.L. // *Polymer*. 1998. V. 39. № 8. P. 5587.
5. Bastioli C. // *Polym. Degrad. and Stab.* 1998. V. 59. № 3. P. 263.
6. Jozwicka J., Struszczyk H., Starostka P. // *Fibres and Text. East Eur.* 1998. V. 6. № 4. P. 45.
7. Dufrensne A., Vignon M. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 8. P. 2693.
8. Suvorova A.I., Tyukova I.S., Trufanova E.I. // *J. Environ. Polym. Degrad.* 1999. V. 7. № 1. P. 35.
9. Суворова А.И., Сафронов А.П., Мельникова О.А. // *Высокомолек. соед. А*. 2000. Т. 42. № 5. С. 822.
10. Masuzawa M., Sterling C. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1968. V. 12. № 9. P. 2023.
11. Li S., Tang J., Chinachotti P. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1996. V. 34. P. 2579.
12. Benczedi D., Tomka I., Escher F. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 9. P. 3062.
13. Benczedi D., Tomka I., Escher F. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 9. P. 3055.
14. Lay P., Delmas G. // *Carbohydr. Polym.* 1998. V. 37. № 1. P. 49.
15. Tromsdoff U., Tomka I. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 18. P. 6128.
16. Tromsdoff U., Tomka I. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 18. P. 6138.
17. Suh Chung-Sik, Kim Sung-Kon // *Han'guk Nonghwa Hakhoechi* 1995. V. 38. № 4. P. 353.
18. Nieuwenhuis K.J. // *J. Polym. Sci.* 1954. V. 12. P. 237.
19. Lansky S., Kooi M., Schoch T.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. V. 71. P. 4066.
20. Smits A.L.M., Ruhnau F.C., Vliegthart Y.F.G., van Soest J.J.G. // *Starch/Stärke*. 1998. V. 50. № 11. P. 478.
21. Тазер А.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1972. Т. 14. № 12. С. 2690.
22. Тазер А.А., Шолохович Т.И., Бессонов Ж.С. // *Eur. Polym. J.* 1975. V. 11. P. 321.
23. Чалых А.Е. *Диффузия в полимерных системах*. М.: Химия, 1987.
24. Тазер А.А. *Физикохимия полимеров*. М.: Химия, 1978.

Thermodynamic Compatibility of Starch and Carboxymethyl Cellulose Sodium

A. I. Suvorova, A. P. Safronov, and O. A. Mel'nikova

Ural State University, pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia

Abstract—The thermodynamic functions of mixing of starch with carboxymethyl cellulose sodium in films obtained from aqueous solutions at different temperatures were studied. For compositions with different starch contents, the enthalpies of dissolution in water and the sorption isotherms of water vapor were determined by the calorimetric and sorption methods. The enthalpies, Gibbs energies, and entropies of mixing of starch with carboxymethyl cellulose sodium in the entire range of compositions were calculated from the thermodynamic cycle. It was shown that all the thermodynamic functions are negative, which is indicative of the thermodynamic compatibility the components, their strong intermolecular interactions, and high ordering in the course of mixing. The affinity of the components to each other, which is due largely to the entropy factor, increases with the temperature of film formation.