

**К ВОПРОСУ О СОВМЕСТИМОСТИ И МЕХАНИЗМЕ СТАБИЛИЗАЦИИ  
СМЕСЕЙ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

***Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, Э. З. Файнберг***

Известно, что для стабилизации хлорсодержащих виниловых полимеров применяются вещества акцепторного типа, которые присоединяют выделяющийся хлористый водород и, таким образом, за счет химического взаимодействия с продуктом термораспада замедляют дальнейший процесс разложения полимеров.

В ранее опубликованных [1] работах был предложен новый метод стабилизации хлорсодержащих виниловых полимеров добавками незначительного количества различных полимерных веществ, в том числе диацетилцеллюлозы (ДАЦ), нитроцеллюлозы (НЦ), полиакрилонитрила (ПАН) и др.

Было высказано предположение, что стабилизация хлорсодержащих виниловых полимеров в этом случае происходит за счет ослабления межмолекулярного взаимодействия  $\text{H} \dots \text{Cl}$ , что способствует упрочнению связи  $\text{C} - \text{Cl}$  и повышению устойчивости полимера к температурным воздействиям.

С формальной точки зрения явление стабилизации полимеров полимерными добавками аналогично совместимости полимеров. В обоих случаях имеет место изменение межмолекулярного взаимодействия.

Поэтому можно предположить, что стабилизирующее действие полимерных добавок подчиняется тем же закономерностям, что и явление совместимости полимеров друг с другом.

В литературе имеется очень мало работ, посвященных изучению совместимости полимеров, и тем более отсутствуют работы по установлению аналогии между стабилизирующим действием полимерных добавок и их совместимостью. Подробно поведение системы полимер I + полимер II + растворитель рассмотрено в работе Добри и Бойер-Кавеноки [2]. Они пришли к выводу, что совместимость полимеров является скорее исключением, чем правилом.

Экспериментальные результаты Добри теоретически подтверждены Томпа [3] и Джи [4]. Последним показано, что энтропия смешения полимеров друг с другом настолько мала, что она не может компенсировать положительный тепловой эффект смешения и поэтому оно не должно иметь места.

Подробное экспериментальное изучение вопроса смешения полимеров проводилось Михайловым, Ухановой, Каретиной и др. [5], Комской и Слонимским [6], Карповым и Каргиным [7], Струминским и Слонимским [8].

В последней работе авторы при выборе критерия совместимости полимеров исходят из того, что изменение энтропии процесса смешения полимеров близко к идеальному значению, а в случае смешения цепных молекул, близких по длине и гибкости, равны ему.

Поскольку в уравнении  $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$  значение члена  $T\Delta S$  принималось близким к нулю, возможность взаимного растворения полиме-

ров практически должна была определяться знаком теплового эффекта смешения, т. е.  $\Delta H < 0$ .

Следует отметить, что все эти рассуждения были применены к смесям каучукоподобных полимеров и полистирола, т. е. для близких по структуре цепей полимеров.

Нам кажется, что в случае совмещения разнородных по структуре и гибкости цепей полимеров значение энтропийного члена должно заметно отклоняться от идеального значения. Поскольку для процесса стабилизации применяются полимеры, различные по структуре и гибкости, какими являются, например, хлорсодержащие виниловые полимеры и производные целлюлозы, влияние энтропийного члена здесь следует учитывать.

В этом случае совместимость полимеров будет определяться неравенством  $T\Delta S > \Delta H$ .

Для оценки совместимости полимеров необходимо определить значения  $T\Delta S$  и  $\Delta H$  процесса смешения полимеров. К сожалению, в настоящее время нет методов<sup>1</sup> определения значения энтропийного члена  $T\Delta S$  для процесса смешения полимеров. Следует лишь полагать, что в процессе совмещения полимеров в зависимости от значения  $T\Delta S$  величина  $\Delta H$  может быть больше или меньше нуля, т. е. приближенно критерием совместимости полярных полимеров должно быть условие  $\Delta H \neq 0$ .

Особенно интересно остановиться на практической стороне вопроса совмещения полимеров. Как выше было отмечено, с теоретической точки зрения из-за малого значения энтропии смешения полимеров совмещение полимеров является скорее исключением, чем правилом. Однако, если проводить совмещение полимеров через общий растворитель при повышенной температуре, значение энтропийного члена должно заметно возрастать, и при определенных условиях оно может превысить  $\Delta H$ . Если эти соображения верны, то при указанных условиях (смешение растворов полимеров при повышенной температуре) может иметь место совмещение полимеров.

Даже если система термодинамически неравновесна, их расслоение из твердого состояния будет очень затруднено вследствие наличия длинных молекулярных цепей, беспорядочно переплетенных между собой.

Поэтому полученные таким путем полимеры должны быть практически устойчивыми неопределенно долгое время, что в ряде случаев экспериментально подтверждено. Для данного случая, по-видимому, тем более справедливо условие совместимости  $\Delta H \neq 0$ . Отдельно следует остановиться на вопросе определения  $\Delta H$ . Непосредственно определить теплоту смешения полимеров экспериментальным путем нельзя, однако величину теплового эффекта взаимного смешения полимеров можно вычислить, используя закон Гесса о независимости теплового эффекта от пути процесса.

Принципиально эту задачу можно разрешить двумя путями. Первый путь, примененный в работе Слонимского [8], состоит в проведении четырех независимых измерений интегральной теплоты растворения чистых полимеров  $Q_1$  и  $Q_2$ ; теплоты смешения растворов полимеров  $Q_3$ , интегральной теплоты растворения смеси полимеров, полученной через общий растворитель  $Q_4$ . По разности этих значений находят искомую величину  $Q_x$  — тепловой эффект совмещения полимеров.

Если учесть, что измеренные тепловые эффекты очень малы и отклонения от аддитивности незначительны, то по найденной искомой величине  $Q_x$  трудно судить о совместимости полимеров, тем более, что при определении величины  $Q_x$  ввиду измерения четырех независимых величин возникают большие экспериментальные ошибки.

Методически более правильным является второй путь, который заключается:

1) в измерении интегрального теплового эффекта растворения механической смеси полимеров  $Q_1$ ;

2) в измерении интегрального теплового эффекта растворения смеси полимеров, полученных через общий растворитель, взятых строго в тех же молярных соотношениях, что и механическая смесь  $Q_2$ .

Разница в значениях тепловых эффектов растворения должна определять значение  $Q_x$  — тепловой эффект совмещения полимеров, т. е.  $Q_x = Q_{(A+B)} - Q_{(AB)}$ , где  $Q_{(A+B)}$  — интегральная теплота растворения механической смеси полимеров,  $Q_{(AB)}$  — интегральная теплота растворения совмещенных полимеров.

Проведение такого цикла измерений должно дать более точное значение величины  $Q_x$ , ибо она является разностью двух значений, а не четырех, как в предыдущем цикле.

Следует отметить, что при этом отпадает необходимость измерения теплового эффекта смешения растворов полимеров, если концентрации полученных растворов в обоих случаях идентичны, что, конечно, всегда должно соблюдаться. Поэтому в нашем случае был использован второй путь измерений.

### Экспериментальная часть

Методики изучения термостойкости полимеров и определения тепловых эффектов растворения были подробно описаны ранее [9].

На рис. 1 приведены экспериментальные данные термораспада для смесей ХПВХ (хлорированный поливинилхлорид) с ДАЦ и НЦ по отщеплению  $HCl$ .

Как видно из приведенных на рисунке данных, устойчивость полимеров в смесях значительно повышается. Так, если при нагревании ХПВХ при температуре  $160^\circ$  в течение 4 час. отщепляется 114 ммолей  $Cl_2$  на моль звена полимера, то при нагревании в тех же условиях смеси ХПВХ с НЦ отщепляется всего 8 ммолей  $Cl_2$  на моль звена полимера, т. е. количество отщепив-

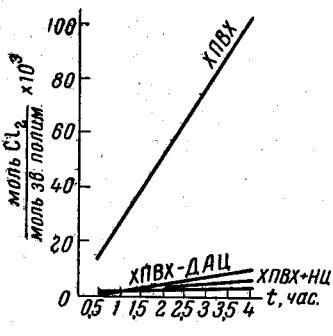


Рис. 1. Термораспад полимеров в среде азота

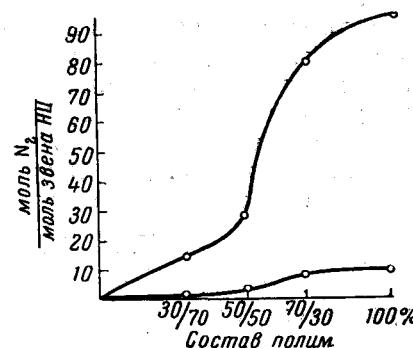


Рис. 2. Термораспад НЦ в смеси с ХПВХ

шегосяся  $HCl$  в пересчете ммоли  $Cl_2$  на моль звена полимера уменьшается больше, чем на порядок. Аналогичный эффект наблюдается и для случая смеси ХПВХ с ДАЦ.

Поскольку нитроцеллюлоза сама малоустойчива к тепловым воздействиям вследствие отщепления нитрогруппы, важно проверить, существует ли взаимное влияние на термостойкость компонентов смеси полимеров.

Действительно, после добавления ХПВХ к НЦ устойчивость НЦ к температурным воздействиям значительно повышалась.

Для изучения были использованы два вида нитроцеллюлозы, значительно отличающиеся друг от друга по термостойкости (рис. 2).

Результаты определения термостойкости нитроцеллюлозы по количеству выделившегося азота в виде  $NO$  (метод Бергмана-Юнга) и по остаточному азоту в полимере (метод Деварда) совпадали между собой.

На рис. 2 приведены кривые зависимости термостойкости от состава смеси полимеров. Как видно из рисунка, с увеличением добавок ХПВХ (30, 50 и 70%) стойкость нитроцеллюлозы значительно повышается. И в этом случае стабилизирующее влияние добавок ХПВХ на НЦ также должно объясняться изменением межмолекулярного взаимодействия при введении второго компонента в полимер, выражющееся во взаимном ослаблении межмолекулярного взаимодействия и в упрочнении связи O—N.

Как указывалось выше, для характеристики изменений в межмолекулярном взаимодействии был использован метод измерения тепловых эффектов растворения.

Для проверки аддитивности с механическими смесями были определены теплоты растворения исходных полимеров (без добавок).

Для определения теплот растворения исходных полимеров и их механических смесей полимеры применяли в виде порошка, а смеси в виде пленки, полученной растворением полимеров в общем растворителе.

Во всех случаях в качестве растворителя был использован диметилформамид.

Результаты измерений приведены в таблице.

Таблица

Интегральные тепловые эффекты растворения НЦ, ДАЦ и их смесей с ХПВХ

Состав полимера (вес.%)		Смесь полимеров, полученная через общий растворитель, ккал/г	Механическая смесь, ккал/г	Расчетное значение по аддитивности, ккал/г
НЦ	ХПВХ			
100	—	—	23,2 *	—
70	30	20,6	18,5	19,1
50	50	24,0	16,3	16,5
30	70	12,8	13,0	13,9
—	100	—	10,0 *	—
ДАЦ	ХПВХ			
100	—	—	17,2 *	—
90	10	15,6	16,0	16,4
50	50	13,8	13,4	13,7
27	73	10,8	12,1	11,9
—	100	—	10,0 *	—

\* В данном случае эти величины относятся к чистым полимерам.

### Обсуждение результатов

Если причиной стабилизации является ослабление межмолекулярного взаимодействия между цепями полимера, то тепловой эффект растворения смеси полимеров, полученной через общий растворитель, должен быть больше теплового эффекта растворения механической смеси, так как в этом случае на преодоление межмолекулярного взаимодействия в процессе растворения нужно затратить меньшую энергию.

Как видно из приведенных в таблице данных, наши предположения полностью подтвердились.

Теплота растворения смеси полимеров, полученной через общий растворитель, например для соотношения 50/50 НЦ к ХПВХ, на 8 ккал/г превышает соответствующие значения для механической смеси, которое, как и следовало ожидать, близко к аддитивному.

Как видно из таблицы, во всех случаях расчетное значение теплот растворения мало отличается от значений теплот растворения механиче-

ских смесей, тогда как теплоты растворения смесей полимеров, полученных через общий растворитель ХПВХ с НЦ, заметно отклоняются от аддитивности. В таблице приведены экспериментальные данные для смеси ДАЦ и ХПВХ.

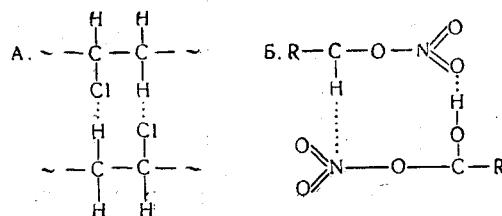
В этом случае разница в теплотах растворения смеси полимеров, полученной через общий растворитель и аддитивных значений, менее ясно выражена, хотя и она в двух случаях выходит за пределы ошибок опыта.

По-видимому, вводя в систему очень жесткий компонент, каким является ДАЦ, получаем систему, резко отличную от прежней.

В этом случае, вероятно, существенное влияние на тепловой эффект растворения оказывает пластифицирующее действие ХПВХ, которое приводит к увеличению плотности упаковки, т. е. имеет место наложение двух эффектов — повышение плотности упаковки, обусловленное пластифицирующим влиянием ХПВХ на ДАЦ, и изменение межмолекулярного взаимодействия. В тех случаях, когда оба эти эффекта компенсируют друг друга, значения теплот растворения механической смеси и смеси полимера, полученной через общий растворитель, должны совпадать между собой (таблица, состав 50/50).

Как видно из таблицы, наиболее заметное пластифицирующее влияние ХПВХ на значение теплот растворения наблюдается для состава 27/73, т. е. когда содержание ХПВХ максимально. Некоторые признаки проявления пластифицирующих свойств ХПВХ наблюдаются и в смеси с НЦ (см. таблицу). Влияние плотности упаковки на теплоты растворения было отмечено в работах Липатова, Слонимского и Струминского [10].

Таким образом, в результате проведенных нами работ было экспериментально показано влияние межмолекулярного взаимодействия на устойчивость полимерных веществ к температурным воздействиям и установлено, что при смешении некоторых полимеров за счет ослабления межмолекулярного взаимодействия происходит упрочнение химических связей C—Cl и O—N (схемы А и Б), приводящее к значительному улучшению качества полимеров, что дает возможность расширить области их применения.



Возможные схемы межмолекулярного взаимодействия в ХПВХ и НЦ

В случае смеси НЦ с ХПВХ было впервые показано взаимное стабилизирующее влияние двух компонентов смеси.

Из полученных нами предварительных данных по влиянию света на исходные полимеры и их смеси установлено, что устойчивость изделий из смесей полимеров в виде волокон к воздействию ультрафиолетового излучения также повышается. Таким образом, повышается не только термоокислительная устойчивость, но и фотохимическая, что способствует расширению областей применения таких композиций.

Таким образом, из совокупности данных, полученных химическими методами и термохимическими по измерению теплот растворения, подтверждается правильность ранее высказанных предположений о влиянии межмолекулярного взаимодействия на термостойкость полимеров.

### Выводы

1. Проведено изучение совместимости полимеров ДАЦ с ХПВХ и НЦ с ХПВХ по измерению тепловых эффектов растворения смесей полимеров, полученных через общий растворитель, и механических смесей этих же полимеров.

2. Проведено изучение термоокислительного распада указанных выше смесей полимеров. Показано, что полимерные добавки оказывают стабилизирующее и пластифицирующее влияние на полимеры.

3. На примере изучения смеси НЦ и ХПВХ показано взаимное стабилизирующее влияние двух компонентов смеси.

4. Совокупность полученных термохимических и термоокислительных данных подтверждает сделанные ранее предположения о существовании механизма стабилизирующего действия за счет изменения межмолекулярных связей, приводящего к упрочнению связей лабильных групп в полимерах.

Научно-исследовательский институт  
искусственного волокна

Поступила в редакцию  
28 X 1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, В. С. Клименков, Текст. пром., 7, 26, 1956.
2. А. Добрга, А. Буюег-Кашепоку, J. Polymer Sci., 2, 90, 1947.
3. Н. Томпа, Trans. Faraday Soc., 45, 1192, 1940.
4. D. Gee, Quart. Rew. Chem. Soc., London, 1, 265, 1947.
5. Н. В. Михайлов, З. В. Уханова, В. С. Клименков, Е. А. Курильчиков, Текст. пром., 9, 11, 1954; Н. В. Михайлов, З. В. Уханова, Т. И. Карапина, Тр. ВНИИВ, № 3, 1957.
6. Н. Ф. Комская, Г. Л. Слонимский, ЖФХ, 30, 1529, 1956; 8, 1746, 1956.
7. Е. Е. Рылов, В. Л. Карпов, В. А. Карагин, ЖФХ, 27, 579, 1953.
8. Г. В. Струминский, Г. Л. Слонимский, ЖФХ, 30, 1941, 1956; 30, 2144, 1956.
9. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, В. С. Клименков, Коллоид. ж., 18, 578, 1956; Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоид. ж., 18, 315, 1956.
10. Г. В. Струминский, Г. Л. Слонимский, ЖФХ, 30, 2144, 1956; Ю. С. Липатов, Кандидатская диссертация, 1954, М., Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова.

### ON THE COMPATIBILITY AND MECHANISM OF STABILIZATION OF FIBER-FORMING POLYMER MIXTURES

*N. V. Mikhailov, L. G. Tokareva, E. Z. Fainberg*

#### Summary

In the report the results have been presented of a study on the compatibility of the polymers: diacetyl cellulose and chlorinated polyvinylchloride, and nitrocellulose and chlorinated polyvinylchloride. This was based on measurements of the heat effects of dissolution and of the thermooxidative breakdown of the polymers mixed in a common solvent and mixed mechanically.

Polymer additions were shown to exert a stabilizing and plasticizing effect on the polymers. Based on studies on nitrocellulose and chlorinated polyvinylchloride as example, a reciprocal stabilizing effect was shown of the components of the mixture.

The total thermodynamical and thermooxidation data obtained confirm the previously made assumption as to the existence of a stabilizing mechanism caused by intermolecular bond changes, leading to strengthening of the labile group linking in the molecule.