

**СИСТЕМА ДИАЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — АЦЕТОН — ВОДА —
ХЛОРИСТЫЙ КАЛЬЦИЙ**

Л. Ф. Майборо́да, С. П. Папков, В. И. Майборо́да

В поисках систем, которые при частичном испарении ацетона из ацетонового раствора диацетата целлюлозы образовывали бы гетерогенные (двуфазные) системы, в настоящей работе была изучена совместимость компонентов в четверных системах: диацетат целлюлозы — ацетон — вода — неорганические соединения. Оказалось, что при использовании ряда солей двух- и трехвалентных металлов и неорганических кислот возможно построение подобных систем. Некоторые из них при определенном соотношении компонентов обладают интересным свойством распада на равновесные жидкие фазы без выделения полимера в виде твердой фазы, как это обычно имеет место при добавлении избытка водного раствора электролита к раствору полимера. Полагая, что пополнение сведений о равновесии фаз в системе с участием полимеров представляет общий интерес, в работе изучена система диацетат целлюлозы — ацетон — вода — хлористый кальций.

В экспериментах использовали диацетат целлюлозы, имевший 54,04% связанный уксусной кислоты и $\eta_{ud} = 0,47$ (для раствора с концентрацией 0,25%).

При добавлении к раствору диацетата целлюлозы в ацетоне водных растворов электролитов выше критического объема наблюдаются следующие три типа фазовых превращений: выпадение осадка соли, выпадение осадка полимера и распад системы на два жидких слоя. Некоторые примеры приведены в табл. 1.

Как уже отмечалось, более подробному исследованию была подвергнута система с CaCl_2 . При введении в раствор диацетата целлюлозы в ацетоне водного раствора CaCl_2 ниже критической величины сохраняется гомогенность (однофазность) системы. При переходе через критическую

Таблица 1

Тип фазовых превращений при добавлении водного раствора солей (концентрация 25%) к раствору диацетата целлюлозы в ацетоне (концентрация 5%)

Соль	Раствор соли, мл на 10 мл раствора ацетата целлюлозы	Тип фазового разделения
NaCl	0,20	Выпадение осадка соли
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,60	То же
$\text{Pb}[\text{NO}_3]_2$	1,50	»
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,50	Осадок полимера
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,75	Распад на два жидких слоя
NaNO_3	3,70	То же
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5,50	»
Вода	8,20	Осадок полимера

величину система мутнеет, что указывает на отделение новой фазы. Через несколько десятков часов разделение на фазы полностью заканчивается и образуются два жидких слоя с единой поверхностью раздела. Верхний (более легкий слой) представляет собой в основном раствор диацетата целлюлозы в ацетоне, а нижний (более тяжелый) — раствор CaCl_2 в воде.

Количественное исследование рассматриваемой системы приводит к выводу, что в данном случае мы имеем дело с расслоением, аналогичным расслоению в системе ацетон — вода — CaCl_2 , где выделяются две фазы:

I — смесь ацетона и воды и II — насыщенный водный раствор CaCl_2 (с малым содержанием ацетона). Введение диацетата целлюлозы в ацетон мало изменяет равновесие. Так, увеличение концентрации диацетата целлюлозы очень слабо смещает «критические числа осаждения». Можно лишь отметить следующую особенность. Для некоторых соотношений компонентов при повышении концентрации диацетата целлюлозы от 5 до 15% происходит исчезновение мутности нижнего слоя, содержащего преимущественно водный раствор CaCl_2 . Это означает, что в верхнем слое, т. е. в фазе, где преобладают полимер и ацетон, уменьшается равновесная концентрация воды, которая, переходя в нижний слой, понижает концентрацию раствора CaCl_2 от слегка пересыщенного к насыщенному.

На рис. 1 приведена диаграмма фазового равновесия, построенная на основании проведенных экспериментов с 5%-ным раствором диацетата целлюлозы. Как видно из рисунка, кривые для различных количеств диацетата целлюлозы практически совпадают и поэтому переданы одной линией на треугольной диаграмме с вершинами А — ацетон, ХК — хлористый кальций, В — вода. Из-за масштабных особенностей (малые количества CaCl_2 в точках расслоения при большом содержании ацетона) диаграмма носит несколько схематический характер. Однако она отвечает реальной картине равновесия. Если исходить из какой-либо точки, лежащей за пределами области расслоения, например из точки *a*, и начать испарять ацетон, изменяя состав системы по пунктирной линии, то в точке *b*, т. е. при пересечении кривой сосуществования двух фаз, произойдет распад системы на фазы, одна из которых, как отмечалось, представляет насыщенный раствор CaCl_2 в воде.



Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия системы диацетат целлюлозы — ацетон — вода — хлористый кальций

Таблица 2

Температурная зависимость концентрации диацетата целлюлозы в верхней фазе расслоившейся системы

Температура, °С	Концентрация полимера, %	Примечание
0	4,31	Нижняя фаза прозрачная
20	4,35	То же
30	4,45	» »
40	4,52	Нижняя фаза мутная
50	4,63	То же

Температура также мало влияет на равновесие в системе, если не считать того, что в области 30—35 и 50° насыщенный раствор CaCl_2 претерпевает изменения, поскольку выше этих температур равновесной кристаллической фазой для него является не $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответственно [1]. В системах с участием ацетона и диацетата целлюлозы при этих температурах происходит помутнение нижнего равновесного слоя за счет избытка CaCl_2 в виде одной из его кристаллических модификаций. Однако это мало затрагивает фазу, состоящую преимущественно из диаце-

тата целлюлозы и ацетона. В табл. 2 приведено изменение концентрации диацетата целлюлозы в верхнем слое расслоившейся системы в зависимости от температуры (к 100 мл исходного 5%-ного раствора полимера добавлено 18 мл 25%-ного раствора $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Следует отметить, что в нижней фазе количество ацетата целлюлозы крайне мало и не поддается количественному определению. В эту фазу

могут перейти только очень низкомолекулярные продукты деструкции диацетата целлюлозы.

Интересно в заключение указать, что при относительно быстром испарении ацетона из гомогенного однофазного раствора, содержащего добавки неорганических солей, полимерная фаза выделяется в том виде, который характерен для систем с умеренно вязкими свойствами полимерной фазы [2].

Образуется гетерогенное

Рис. 2. Электронно-микроскопическая картина распада на две фазы системы диацетат целлюлозы — ацетон — вода — азотнокислый алюминий

генная структура, содержащая одновременно нитевидные элементы типа крупнофибриллярных образований и элементы частичной глобулизации отдельных фрагментов структуры, что обусловлено наличием поверхностного напряжения на границе раздела фаз и относительной подвижностью полимерной фазы. На рис. 2 приведена электронно-микроскопическая фотография системы, расслоившейся в ходе испарения ацетона из исходного гомогенного раствора, содержащего азотнокислый алюминий.

В настоящее время продолжается изучение четверных систем подобного типа.

Выводы

Изучена четверная система диацетат целлюлозы — ацетон — вода — хлористый кальций. Установлено, что при определенных соотношениях компонентов эта система распадается на две подвижные (жидкие) фазы, одна из которых состоит преимущественно из водно-ацетонового раствора диацетата целлюлозы, а вторая представляет собой насыщенный водный раствор хлористого кальция. Отмечено, что в процессе испарения ацетона из гомогенного раствора могут быть получены гетерогенные образования.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
15 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Техническая энциклопедия, Справочник физических, химических и технологических величин, т. 6, стр. 70, ОГИЗ, РСФСР, 1931.
2. М. М. И о л е в а, С. И. Б а н д у р я н, С. П. П а п к о в, Высокомолек. соед., Б10, 168, 1968.