

УДК 541.6:665.39 + 678.01:53

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА СВЯЗАННОГО ПОЛИМЕРОМ РАСТВОРИТЕЛЯ

Г. А. Сорокин

В последнее время дифференциальный термический анализ (ДТА) широко применяется для исследования полимеров [1]. Этому во многом способствуют простота, быстрота, возможность работы с микронавесками, высокие чувствительность, точность и разрешающая способность метода.

В работах [2, 3] отмечалось, что ДТА можно с успехом использовать для изучения влияния различного количества пластификатора на температуру стеклования T_c полимера. Характер зависимости T_c позволяет судить об эффективности пластификатора [4] и о пределе совместимости системы [5]. Отмечалось также [2, 6, 7], что нарушение совместимости сопровождается появлением на термограммах переходов, вызванных фазовыми или физическими превращениями несовместимой части пластификатора.

Учитывая научное и прикладное значение вопроса совместимости компонентов в пластифицированных системах, мы попытались более широко рассмотреть возможности применения ДТА в этой области исследования. В данной работе приводятся результаты по определению методом ДТА количества связанного полимером растворителя.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны следующие вещества: желатина марки «фото», крахмал картофельный, нитрат целлюлозы с содержанием азота в количестве 11,6% и относительной вязкостью 1%-ного раствора в ацетоне, равной 3,43. В качестве растворителей использовали воду и ацетон марки х.ч.

Исследовали системы крахмал — вода, желатина — вода и нитрат целлюлозы — ацетон. Для этих систем различными методами, в том числе и калориметрическим, определено количество связанного полимером растворителя [8, 9]. Поэтому на указанных системах удобно было проверить применимость для этих целей метода ДТА.

Температурно-временные условия приготовления образцов крахмала и желатины с различным содержанием воды аналогичны описанным в работе [10].

Тщательно высушенную нитратцеллюлозу выдерживали в парах ацетона до достижения определенной концентрации. После этого, с целью выравнивания концентрации по объему, образцы помещали на 10 суток в герметичную посуду.

Количество растворителя в том и другом случае контролировали весовым методом. Условия испытаний образцов приведены в работе [2].

Результаты и их обсуждение

Термограммы крахмала, желатины и нитрата целлюлозы с различным количеством растворителей представлены на рис. 1.

На термограммах образцов крахмала с содержанием воды до 26% отсутствуют какие-либо переходы. Дальнейшее увеличение содержания воды приводит к появлению одного экзо- и одного эндотермического эффектов в области температур от -55 до -38° и от -18 до -4° соответственно. Величина эндотермического эффекта при неизменной чувствительности аппаратуры резко возрастает с увеличением количества воды в системе (рис. 2).

На термограммах желатины с содержанием воды до 28% наблюдается ряд очень слабых и растянутых по температурной шкале переходов. Интенсивность переходов по мере увеличения количества воды в системе снижается. На термограммах образцов желатины с содержанием воды в количестве 29% и более регистрируются эффекты, очень схожие с теми, которые наблюдались для образцов системы крахмал — вода с повышенным содержанием последней. Однако проходят они в более узком температурном интервале и занимают следующую область температур: экзотермический эффект от -27 до -18° , эндотермический эффект от -9 до -2° .

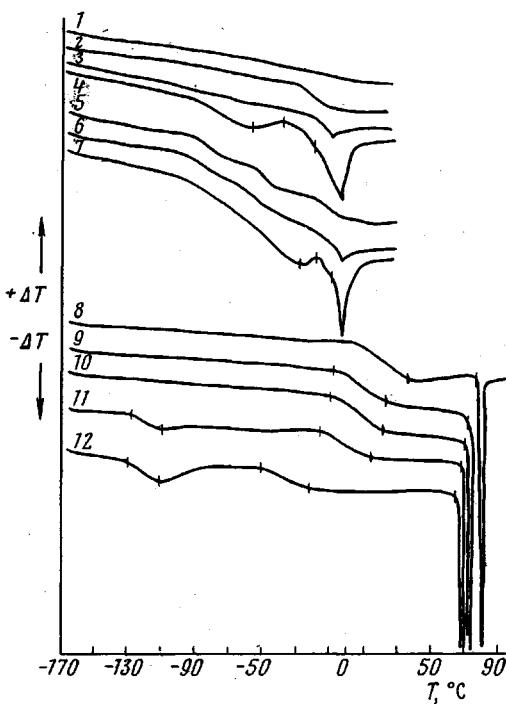


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы:
крахмал + 20 (1), 25 (2), 26 (3), 28% воды (4); желатина + 28 (5), 29 (6), 34% воды (7); нитрат целлюлозы + 25 (8), 30 (9), 33 (10), 39 (11), 55% ацетона (12)

Рис. 2. Зависимость высоты эндотермического пика на термограммах образцов системы крахмал — вода от количества последней

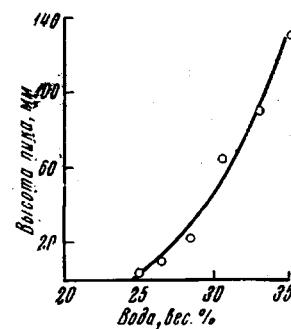


Рис. 2

Замечено, что с повышением содержания воды в той и другой системе до 35—40% температура конца эндотермического эффекта приближается к 0° . Если величина эндотермического эффекта, как отмечалось (рис. 2), резко возрастает с увеличением количества воды в системе, то величина экзотермического эффекта при этом практически не меняется.

Появление на термограммах экзо- и эндотермических эффектов свидетельствует о расслоении систем и выделении части воды в отдельную фазу. Эта часть воды проявляет свои индивидуальные свойства, кристаллизуясь и плавясь в указанных выше интервалах температур. Широкий температурный диапазон процессов кристаллизации и плавления объясняется, вероятно, образованием мелких и дефектных кристаллов воды за счет стерических затруднений и наличия примесей. К последним, по отношению к выделившейся в отдельную фазу воде, правомерно причислить все количество остального продукта. Примеси, как известно, способны расширять температурную область плавления вещества и сдвигать ее в сторону более низких температур. По мере накопления в изученных системах несовместимой с полимером воды возрастает доля ее более совершенных кристаллов, что и является причиной приближения температуры конца плавления к 0° , т. е. к температуре плавления чистой воды.

Наличие на термограммах слабого экзотермического эффекта объясняется кристаллизацией небольшой части переохлажденной воды, находящейся в наиболее неблагоприятных для кристаллизации условиях. Эта

часть воды практически не изменяется при увеличении общего ее содержания в обеих системах до 35—40%, о чем можно судить по постоянной величине экзотермического эффекта. На термограммах образцов, снятых после охлаждения последних со скоростью 1 град/мин, экзотермический эффект отсутствует. В этих условиях опыта кристаллизация выделившейся воды проходит полностью.

Сложный характер термограмм образцов системы желатина — вода объясняется, вероятно, процессом расширения желатины, который, например на дилатометрической кривой [10], приводит к проявлению множества температурных изломов, характеризующих неравновесное состояние структуры желатины.

На термограммах нитрата целлюлозы с содержанием ацетона до 33% четко фиксируется переход, вызванный размягчением стеклообразного полимера, и резкий эндотермический эффект. Для выяснения природы последнего были сняты термограммы образцов, предварительно прогретых, до 100°. На этих термограммах никаких эффектов не

Рис. 3. Зависимость температуры стеклования нитрата целлюлозы от количества ацетона

обнаружено. Мягкие при комнатной температуре образцы нитрата целлюлозы с ацетоном после окончания опыта превращались в стеклообразный продукт. Они настолько плотно «обхватывали» термопару, что снять их механическим путем не представлялось возможным. Образцы удаляли с термопар сжиганием. Визуально отмечено значительное уменьшение объема образцов к концу опыта. Разница в весе образцов до и после прогревания практически совпадала с количеством введенного в нитрат целлюлозу ацетона. Все это позволяет сделать вывод о полном удалении ацетона из системы в процессе ее прогревания до 100°. Следовательно, эндотермический эффект на термограммах 8—12 (рис. 1) вызван выкипанием ацетона.

Увеличение количества ацетона в системе выше 33% приводит к расщеплению ее на две фазы, о чем можно судить по появлению на термограммах второго эндотермического эффекта в области температур от —130 до —110°. В указанной области температур происходит плавление части ацетона (температура плавления чистого ацетона равна —96,4° [11]).

На рис. 3 представлена зависимость T_c нитрата целлюлозы от количества ацетона. Значение T_c чистого нитрата целлюлозы заимствовано из работы [5]. Анализ этой зависимости показывает, что T_c нитрата целлюлозы закономерно понижается при введении в нее до 30% ацетона. Затем наблюдается отклонение кривой от прямолинейного хода, объясняемое для систем полимер — пластификатор или реализацией эффекта межпачечной пластификации [5], или насыщением сольватных оболочек [12]. В том и другом случае пластификатор теряет способность непосредственно взаимодействовать и совмещаться с полимером.

Между результатами, полученными на основе анализа вида термограмм и зависимости T_c нитрата целлюлозы от количества ацетона, имеется взаимосвязь, установленная ранее для системы нитрат целлюлозы — нитроглицерин [2]: появление эндотермического эффекта в области температур от —130 до —110° и перегиб на зависимости T_c наблюдаются при одной и той же концентрации ацетона.

Итак, по появлению дополнительных эффектов на термограммах и по характеру зависимости T_c полимера от количества растворителя (для сис-

темы нитрат целлюлозы — ацетон) определены концентрационные пределы существования однофазных систем, состоящих из двух компонентов. Значения этих пределов в сравнении с литературными данными по количеству связанного полимером растворителя представлены в таблице.

Предельное количество растворителя, соответствующее существованию однофазной системы, и количество связанного полимером растворителя

Полимер	Раство- ритель	Предельное коли- чество раствори- теля, соответству- ющее существова- нию однофазной системы (по ДТА), %	Количество связанного растворителя [8, 9], %
Крахмал картофельный нативный	Вода	26	27,0
Желатина	Вода	28	28,6
Нитрат целлюлозы	Ацетон	30—33	32,0

Анализ приведенных в таблице результатов показывает, что разделение изученных систем на две фазы, регистрируемое методом ДТА, наступает в момент появления в системе несвязанного растворителя. Следовательно, растворитель, не вошедший в сольватную оболочку, существует в системе в виде отдельной фазы.

Таким образом, на примере исследованных систем показано, что ДТА позволяет надежно определять количество связанного полимером растворителя. Установленный факт весьма важен, так как ДТА несравненно проще других методов, особенно прямого термодинамического, который требует весьма тонкого и сложного эксперимента.

Уместно отметить еще тот факт, что с помощью ДТА, параллельно с данными по количеству связанного растворителя, экспериментатор получает богатую информацию о фазовом и физическом состояниях системы и составляющих ее компонентов. Все это позволяет более полно понять механизм изучаемого явления.

Выводы

1. Методом ДТА определено количество связанного полимером растворителя в системах крахмал — вода, желатина — вода и нитрат целлюлозы — ацетон.
2. Показано, что несвязанный растворитель существует в системе в виде отдельной фазы, проявляющей свои свойства.
3. На термограммах образцов системы нитрат целлюлозы — ацетон зарегистрирован эндотермический эффект, вызванный выкипанием ацетона из системы.

Поступила в редакцию
29 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Успехи химии, 36, 142, 1967.
2. Г. А. Сорокин, И. В. Тишунин, Е. Н. Фоминых, Высокомолек. соед., Б11, 522, 1969.
3. Th. J. Dudek, J. J. Lohr, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3795, 1965.
4. А. И. Суворова, А. А. Тагер, Н. И. Новиков, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, Высокомолек. соед., 8, 1692, 1966.
5. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
6. В. Ке, J. Polymer Sci., 50, 79, 1964.
7. Ю. Г. Оганесов, В. С. Осицкий, Х. Г. Миндияров, В. Г. Раевский, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., А11, 896, 1969.

8. В. А. Каргин, С. П. Папков, Ж. физ. химии, 7, 483, 1936.
9. А. В. Думанский, Е. Ф. Некряч, Коллоидн. ж., 17, 168, 173, 1955.
10. Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A11, 118, 1969.
11. Краткий справочник по химии, изд-во «Наукова думка», 1965.
12. К. Тиниус, Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964.

THERMOGRAPHIC DETERMINATION OF THE QUANTITY OF COHESIVE SOLVENT IN POLYMERS

G. A. Sorokin

Summary

By DTA the systems starch-water, gelatin-water and nitrocellulose — acetone were studied. On the basis of analysis of the type of thermogram and the dependence of the glass transition temperature on the quantity of solvent (in the case of the nitrocellulose-acetone system), the concentration limits in which one phase systems exist were determined. The found limits coincide with the quantity of cohesive solvent in the polymer. The conclusion was made on this basis that non-cohesive solvent exists in a separate phase. The effect of evaporation of acetone from a nitrocellulose — acetone solution was found to take place.