

9. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Т. Т. Савченко, Л. И. Копцева, Каучук и резина, 1969, № 6, 17.
 10. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, Н. П. Апухтина, Каучук и резина, 1972, № 5, 11.

УДК 541.64:536.4:547.458.82

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ СТУДНЕЙ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н. И. Панина, В. М. Аверьянова, Ю. В. Зеленев

Переработка широко используемого в промышленности ацетата целлюлозы (АЦ) часто идет через стадию студнеобразования [1, 2].

Исследование процесса плавления дает возможность охарактеризовать структуру студней и направленно регулировать свойства студневых систем [3].

Объектами исследования служили студни производственных партий диацетата целлюлозы (ДАЦ) ($\gamma = 2,95$, $M_n = 110,4 \cdot 10^3$) и триацетата целлюлозы (ТАЦ) ($\gamma = 2,70$, $M_n = 92,6 \cdot 10^3$) в бензиловом спирте (БС) и диметилфталате (ДМФ) марки х. ч.

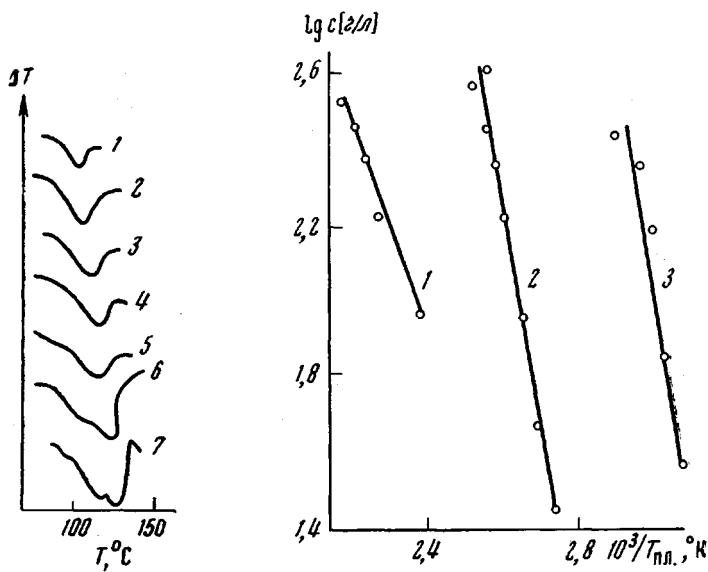


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ДТА студней ТАЦ с концентрациями 4,8 (1); 9,2 (2); 16,7 (3); 23,7 (4); 28,9 (5); 33,3 (6) и 37,5 вес.% (7) в БС

Рис. 2. Зависимость $\lg c$ от $T_{пл}^{-1}$ для систем ТАЦ – ДМФ (1), ТАЦ – БС (2), ДАЦ – БС (3)

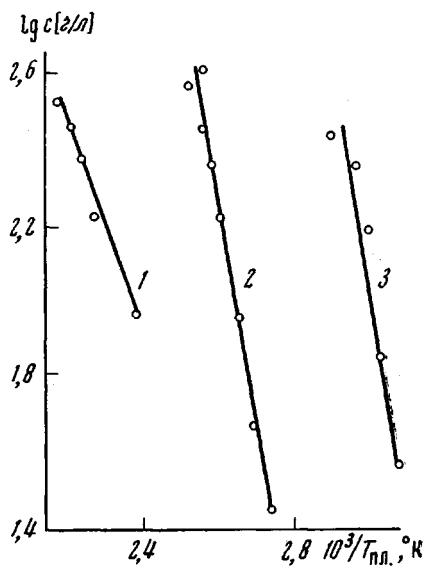


Рис. 2

Для определения температуры плавления и оценки теплового эффекта при плавлении студней применяли дифференциальный термический анализ (ДТА) с использованием для записи термограмм фоторегистрирующего пирометра Курнакова ФПК-59 в температурном интервале 20–200° со скоростью нагревания 6 град/мин [4]. Для каждого образца снимали не менее пяти воспроизводимых термограмм. На рис. 1 приведены кривые ДТА для студней ТАЦ – БС различной концентрации. Подобного вида

Таблица 1

Величина теплового эффекта, определенная по термограммам, для систем ТАЦ — БС, ДАЦ — БС, ТАЦ — ДМФ различной концентрации полимера

c, %	Q, ккал/г студня			Q, ккал/г полимера			Q, ккал/звено полимера		
	ТАЦ — БС	ДАЦ — БС	ТАЦ — ДМФ	ТАЦ — БС	ДАЦ — БС	ТАЦ — ДМФ	ТАЦ — БС	ДАЦ — БС	ТАЦ — ДМФ
4,8	2,4	—	—	—	—	—	13,8	—	—
9,2	2,5	0,7	1,0	27,2	7,6	11,2	7,8	2,1	3,2
16,7	2,9	0,8	2,3	17,4	4,8	13,7	5,0	1,3	3,9
23,7	3,0	1,0	2,5	12,7	4,2	10,7	3,7	1,2	3,0
28,9	3,5	1,2	3,0	30,9	4,3	10,4	3,5	1,3	3,0
33,3	10,3	—	3,6	28,8	—	10,8	8,9	—	3,1

термограммы получены для систем ТАЦ — ДМФ, ДАЦ — БС. За температуру плавления принимали ее значение, соответствующее максимуму эндотермического пика на термограмме.

Для расчетов изменения энталпии в процессе плавления использовали уравнения Элдридж — Ферри [5] и Флори [6], неоднократно применяемые при изучении фазовых переходов в студнях [3, 7].

$$\lg c = - \frac{\Delta H}{2,3 RT_{\text{пл}}} + \text{const} \quad (1)$$

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} = - \frac{R}{\Delta H} \ln X + \text{const}, \quad (2)$$

где ΔH — изменение энталпии плавления, c — концентрация полимера, R — универсальная газовая постоянная, X — мольная доля полимера.

Изменение энтропии оценивали по формуле [7, 8]

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{\text{пл}}} \quad (3)$$

Изменение энтропии на одну связь является постоянным для многих полимеров и по порядку величины равно 2–3 кал/град · связь [8]. В частности, для студней коллагена в гликоле получено значение $\Delta S = 2,6$ кал/град · связь [7]. Таким образом, определив ΔS плавления на моль или звено, можно рассчитать число разрушающихся при плавлении связей.

Теплоту плавления определяли способом Берга и Аносова [9], заключающимся в измерении площадей пиков плавления образца и вещества, теплота плавления которого Q_n может быть определена по формуле

$$\frac{Q_n}{Q_c} = n \frac{S_n}{S_c} \quad (4)$$

где S_n и S_c — площади пиков плавления нафтилина и студня, соответственно, n — пересчетный коэффициент, равный $1 + 0,0058 \Delta T_{\text{пл}}$ ($\Delta T_{\text{пл}}$ — разность температур плавления эталона и образца). Теплоту плавления рассчитывали на 1 г студня, 1 г чистого полимера и мономерное звено (табл. 1). Возможность такого пересчета показана в работе [7].

Значения ΔH по Флори и Элдриджу — Ферри определяли графически (рис. 2). Для студней ТАЦ и ДАЦ в БС ΔH в пределах ошибок определения, которые не превышали 10%, равны 21 и 27 ккал/моль соответственно. По мере улучшения качества растворителя ΔH уменьшается; для системы ТАЦ — ДМФ эта величина составляла 12 ккал/моль.

Таблица 2

Зависимость числа связей и звеньев в моле структурных единиц от концентрации ТАЦ и ДАЦ в студнях с БС и ДМФ

с, вес. %	Число звеньев			Число связей		
	ТАЦ — БС	ДАЦ — БС	ТАЦ — ДМФ	ТАЦ — БС	ДАЦ — БС	ТАЦ — ДМФ
4,8	2	—	—	22	—	—
9,2	3	12	4	21	24	9
16,7	5	19	3	21	24	9
23,7	6	20	4	21	24	9
28,9	7	19	4	21	24	9
33,3	3	—	4	21	—	—
37,5	3	—	—	21	—	—

Экспериментально полученные величины Q (ккал/звено) сравнивали с рассчитанными ΔH (ккал/моль). Была проведена приблизительная оценка числа связей и звеньев АЦ, входящих в 1 моль структурных единиц [10] (табл. 2). Для студней ДАЦ и ТАЦ в БС число связей в одном моле структурных единиц примерно одинаково, а число звеньев увеличивается в три — четыре раза с понижением степени замещения. По-видимому, узлы сетки студней АЦ в данных растворителях образованы из звеньев триацетатной структуры, которые имеются и в макромолекулах ДАЦ, но расположены неравномерно по цепи, так что возможность образования контакта между ними меньше. Вероятность образования межмолекулярной связи по ОН-группам в данных растворителях очень мала, поэтому вполне естественным является предположение об однотипности связей в рассматриваемых системах независимо от степени замещения АЦ. Усредненная энергия одной связи равна 1 ккал.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского
Московский государственный педагогический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
12 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

- С. П. Папков, С. Г. Ефимова, Л. Г. Овсяк, Э. В. Олейник, Химич. волокна, 1969, № 1, 45; Ю. С. Липатов, Н. Ф. Прошликова, Успехи химии, 30, 517, 1961.
- И. И. Рыскина, В. М. Аверьянова, Высокомолек. соед., A10, 2189, 1971.
- Н. С. Наас, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1725, 1970.
- А. С. Бунтиков, В. М. Аверьянова, Н. И. Галкина, Химическая конференция ВХО им. Д. И. Менделеева, Саратов, 1967, стр. 133.
- I. E. Eldridge, J. D. Ferry, J. Phys. Chem., 58, 992, 1954.
- R. P. Flory, R. R. Garett, S. Neumann, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., 12, 97, 1954.
- R. R. Garett, R. P. Flory, Nature, 177, 176, 1956. С. М. Липатов, С. И. Мерсон, Коллоидн. ж., 19, 390, 1957.
- А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964, стр. 61.
- Л. Г. Берг, В. П. Аносов, Ж. общ. химии, 12, 152, 1942.
- А. А. Тагер, Г. О. Ботвинник, В. Е. Древаль, Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 229.