

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ТРИНИТРА ГЛИЦЕРИНА
С НИТРАТОМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ
НАСЫЩЕННОГО ПАРА**

В. А. Головин, Ю. М. Лотменцов, Р. И. Шнеерсон

Статическим методом измерения давления насыщенного пара трудно-летучих пластификаторов исследована совместимость тринитрата глицерина с нитратом целлюлозы. Показано, что система нитрат целлюлозы — тринитрат глицерина ограниченно совместима, смешение компонентов характеризуется уменьшением энталпии и энтропии, при этом термодинамическая устойчивость системы уменьшается с повышением температуры.

Измерение давления насыщенного пара пластификатора над пластифицированным полимером является надежным и теоретически обоснованным методом определения пределов совместимости полимера с пластификатором, позволяющим наряду с определением предела совместимости рассчитывать термодинамические функции смешения и получить важную информацию о природе протекающих процессов [1].

До последнего времени наиболее распространенным методом изучения совместимости труднолетучих пластификаторов с полимерами, основанном на измерении давления пара, является эффизионный метод Кнудсена [2], однако данный метод не позволяет с достаточной точностью измерить давление пара над пластифицированными полимерами. К недостаткам метода Кнудсена относится то, что в условиях,

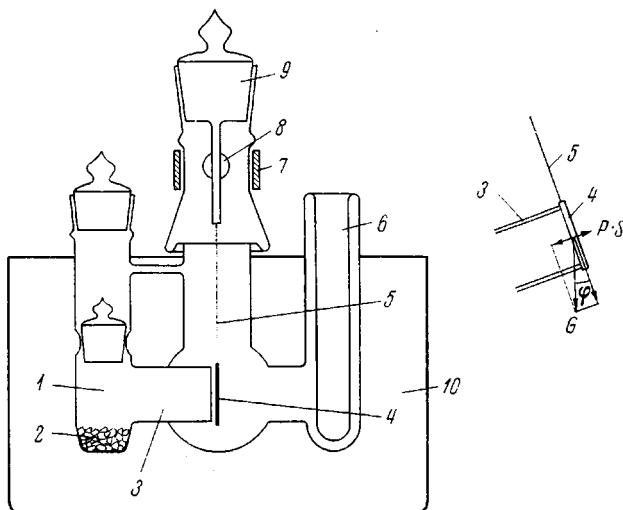


Рис. 1. Устройство механического манометра — тензиометра:

1 — испаритель, 2 — образец, 3 — сопло, 4 — диск, 5 — нить для подвески диска, 6 — ловушка для вымораживания паров, 7 — поворотная головка с оптическим устройством для определения угла наклона тензиометра, 8 — шлифовое соединение тензиометра с вакуумной частью прибора (вид с торца), 9 — пробка с держателем подвески диска, 10 — термостат

обусловленных сущностью метода, при непрерывном испарении происходит обеднение пластификатором поверхности слоя, состав которого в момент измерения остается неизвестным. Кроме того, в расчетную формулу давления входит значение молекулярного веса паров пластификатора, что при работе с веществами, имеющими либо недостаточную химическую стойкость, либо повышенную способность к агрегации молекул в паровой фазе, также вносит погрешность при расчете значений давления пара [3]. И наконец, трудность учета коэффициентов Клаузинга и аккомодации [2], и малая навеска образца увеличивают ошибку измерения.

В данной работе использован статистический метод измерения низких давлений (с использованием механического манометра, впервые предложенного Хикменом), лишенный всех перечисленных недостатков. Кроме того, отпадает необходимость предварительной градуировки манометра. Схема измерительной части манометра, использованного нами, представлена на рис. 1.

Измерительная часть манометра — стеклянный тензиметр — состоит из испарителя (1), в который загружается исследуемый образец (2), сопла (3), соединяющего испаритель с вакуумируемым объемом и легкого плоского алюминиевого диска (4), свободно подвешенного на тонких нитях. Поворот тензиметра осуществляется специальным приспособлением, позволяющим точно измерять угол наклона тензиметра.

После загрузки навески образца (5 г) в испаритель производится термостатирование и одновременное вакуумирование (обычно время вакуумирования составляет 30–40 мин., изменение содержания пластификатора в образце за это время не превышает 1%). По достижении в системе вакуума 10^{-5} тор тензиметр поворачивается на угол 30–40° таким образом, чтобы диск закрыл сопло испарителя. В замкнутом объеме испарителя в течение 15 мин. достигается равновесное давление насыщенного пара пластификатора.

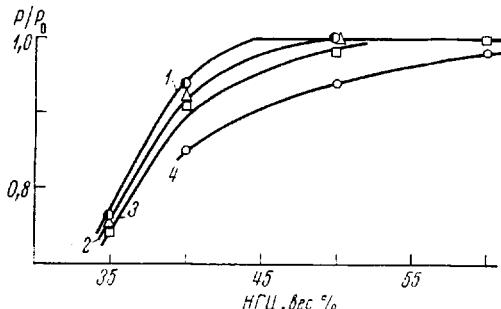


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость относительного давления пара в системе НЦ – НГЦ от содержания последней при различных температурах: 1 – 60; 2 – 55; 3 – 50; 4 – 43°

Рис. 3. Зависимость логарифма давления пара от $1/T$ для исходного НГЦ (1) и образцов НЦ, содержащих 50 (2), 40 (3) и 35% НГЦ (4)

Рис. 4. Зависимость парциальной энталпии $\Delta\bar{H}_1$ (1) и парциальной энтропии $\Delta\bar{S}_1$, смешения НГЦ (2) в системе НЦ – НГЦ при температуре 50° от содержания НГЦ

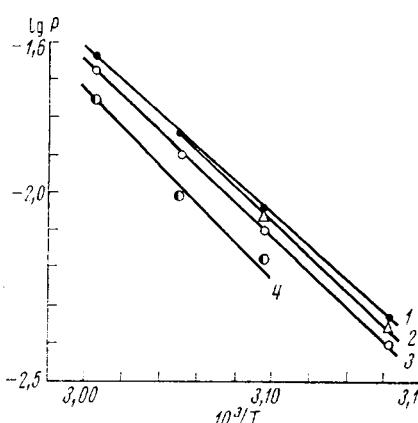


Рис. 3

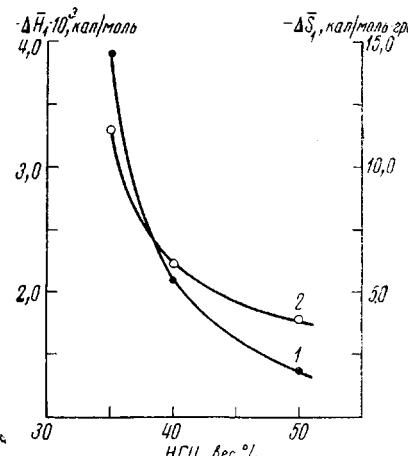


Рис. 4

Для измерения давления насыщенного пара необходимо, плавно уменьшая угол наклона, определить момент появления колебаний диска закрывающего сопло. Так как в момент измерения на диске действует только давление пара и сила тяжести (наружное давление на диск пренебрежимо мало), то измеряемое давление $P = \sin \varphi mg/s$, где m — масса диска, s — сечение сопла, φ — угол наклона тензиметра.

Погрешность измерения давления зависит в первую очередь от веса диска. При использовании в данной работе дисков весом 0,4 г удается легко измерять давления порядка 10^{-5} тор с погрешностью не более $\pm 3\%$ (для пластифицированных полимеров). Отработка метода на эталонных веществах (ртуть, нафталин) показала хорошее совпадение $\pm 1\%$.

Исследовали пластифицированный тринитратом глицерина (НГЦ) нитрат целлюлозы (НЦ) с содержанием пластификатора от 35 до 60 вес.%. Вязкость 2%-ного ацетонового раствора НЦ при 25° — 13,1 сп.г., содержание азота — 11,98%. Образцы готовили смешением компонентов в воде при 50° с последующим вальцеванием (15-кратным) при 100°. Перед определением упругости насыщенного пара образцы размером 4×4 мм сушили в экскаторе над CaCl_2 до постоянного веса.

Результаты измерений давления насыщенного пара НГЦ над пластифицированной НЦ в зависимости от содержания НГЦ приведены в таблице и на рис. 2.

Как следует из рис. 2, увеличение содержания НГЦ в системе приводит к закономерному росту относительного давления пара, вплоть до значения $P_1/P_1^0 = 1$ (где P_1 и P_1^0 — давление насыщенного пара над пластифицированной смесью и исходным пластификатором соответственно) в области концентраций НГЦ более 50%, что соответствует расслоению системы на две фазы. Второй фазой при этом является разбавленный раствор НЦ в НГЦ [12], депрессия давления пара над которым мала и лежит в пределах ошибки опыта. Повышение температуры, как видно из рис. 2, приводит к росту относительного давления пара над системой, а предел совместимости, определяемый как точка выхода кривой $P_1/P_1^0 = f(w_1)$ на насыщение, смещается при этом в область меньших концентраций НГЦ.

Давление насыщенного пара НГЦ над системой НЦ–НГЦ и исходным НГЦ при различных температурах

Содержание НГЦ, вес. %	$P \cdot 10^3$ (torr) при температуре, °C			
	43	50	55	60
100	4,8	8,8	14,0	22,3
80	4,7	8,8	14,0	22,3
50	4,4	8,6	14,0	22,3
40	4,1	8,0	12,8	20,7
35	—	6,5	10,5	17,4

Обработка данных по давлению пара в координатах $\lg P = f(1/T)$ показывает (рис. 3), что зависимости как для чистого НГЦ, так и для концентрированных растворов НЦ в НГЦ во всем исследованном диапазоне температур могут быть представлены прямыми линиями. Это дает возможность применить для их описания уравнение Клаузенса – Клапейрона.

$$\partial \ln P / \partial (1/T) = -\Delta H/R. \quad (1)$$

В соответствии с законом Гесса теплота испарения пластификатора из полимерных растворов может быть представлена

$$\Delta H = \Delta \bar{H}_1 + \Delta H_{1\text{ исп}}^0, \quad (2)$$

где $\Delta \bar{H}_1$ — парциальная энталпия смешения пластификатора, $\Delta H_{1\text{ исп}}^0$ — энталпия испарения чистого растворителя. Зависимость парциальной энталпии смешения, рассчитанная по уравнению (1) и (2), представлена на рис. 4 (кривая I). Энталпия смешения НГЦ, рассчитанная по полученным данным, отрицательна, что соответствует данным калориметрических исследований смешения НЦ с НГЦ [7].

Расчет парциальной энтропии смешения $\Delta \bar{S}$ по известным уравнениям

$$\Delta \bar{S}_1 = -(\Delta \mu_1 - \Delta \bar{H}_1)/T; \quad \Delta \mu_1 = RT \ln P_1/P_1^0$$

показывает, что смешение происходит также и с уменьшением энтропии системы (рис. 4, кривая 2). Подобное поведение может быть следствием, как отмечалось в работах [8, 9], упорядоченности расположения молекул пластификатора в системе в результате сильного энергетического взаимодействия между молекулами полимера и пластификатора. Отрицательные энтропии смешения наблюдались при исследовании многих полярных систем [1, 9] и, в частности, при исследовании растворов НЦ в ряде растворителей [10].

На основании полученных результатов по депрессии давления пара можно сделать вывод о том, что система НЦ – НГЦ в изученном диапазоне температур является ограниченно совместимой. Предел термодинамической совместимости с повышением температуры от 43 до 60° уменьшается от 60 до 45 вес. % НГЦ. В работе [11] делается вывод о том, что предел термодинамической совместимости системы НЦ – НГЦ близок к 30 вес. % НГЦ. Как отмечалось [12], это заключение связано с недостаточно корректной трактовкой данных ДТА. Наши данные также показывают, что даже для больших концентраций НГЦ в системе НЦ – НГЦ наблюдается значительная депрессия давления пара.

Процесс пластификации сопровождается уменьшением энталпии и энтропии системы во всей области совместимости, что, по-видимому, и обуславливает отрицательный характер влияния температуры на термодинамическую устойчивость системы НЦ – НГЦ.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
31 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., А14, 2690, 1972.
2. А. И. Суворова, В. В. Серпинский, А. А. Тагер, Л. Н. Хавренко, Высокомолек. соед., А14, 489, 1972.
3. Г. А. Сорокин, И. В. Тишинин, Е. Н. Фоминых, Высокомолек. соед., Б11, 522, 1969.
4. K. C. D. Hickman, J. Phys. Chem., 34, 627, 1934.
5. K. C. D. Hickman, J. Amer. Chem. Soc., 52, 4714, 1930.
6. K. C. D. Hickman, J. C. Hecker, N. D. Embree, Industr. and Engng Chem., 9, 269, 1937.
7. А. Н. Несмеянов, Давление пара химических элементов, Изд-во АН СССР, 1961.
8. J. Dubar, Contribution à l'étude des interactions entre les nitrocelluloses et la nitrodernière avec divers solvants, Paris, 1968.
9. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
10. Р. Ф. Циперман, Л. И. Павлинов, Е. П. Краснов, Высокомолек. соед., Б16, 460, 1974.
11. E. Penzel, G. V. Schulz, Makromolek. Chem., 162, 269, 1972.
12. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.
13. Д. И. Гальперин, Л. А. Галкина, Высокомолек. соед., А14, 491, 1972.

УДК 541.64:539.3:543.544

ЯЧЕЙКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕНОСА ГАЗОВ ЧЕРЕЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ С ПОМОЩЬЮ ГАЗОВОГО ХРОМАТОГРАФА

В. В. Кананин, О. Е. Теманик

Описана конструкция диффузионной ячейки для исследования переноса низкомолекулярных веществ через напряженно-деформированные полимерные пленки с помощью газового хроматографа. Показано на примере пленки из ПЭ низкой плотности, что одноосная и двусосная деформации оказывают существенное влияние на перенос газов. Эффективная энергия активации проницаемости практически не изменяется при деформировании пленки.

Изучение газопроницаемости полимерных материалов в напряженно-деформированном состоянии имеет не только практическое значение, но позволяет получить ценную информацию об изменении молекулярной структуры.

Газопроницаемость полимерных пленок в напряженно-деформированном состоянии изучена недостаточно. В [1-3] описана конструкция диффузионной ячейки для изучения переноса низкомолекулярных веществ через полимерные пленки, находящиеся в напряженно-деформированном состоянии. Однако принцип, заложенный в конструкцию диффузионной ячейки, не позволяет получить в испытуемой полимерной пленке равномерного распределения напряжений и деформаций по всей ее поверхности.

Цель данной работы – создание диффузионной ячейки для исследования переноса газа с помощью газового хроматографа при одноосной или двусосной деформации полимерной пленки.

Устройство для изучения переноса низкомолекулярных веществ через полимерные пленки в напряженно-деформированном состоянии состоит из приспособления для деформирования образца и диффузионной ячейки. Схема устройства для деформирования образца полимерной пленки представлена на рис. 1. Приспособление для деформирования образца состоит из четырех валков с прорезями для закрепления пленки 3. Вращение валков осуществляется через муфту M_1 , червячный редуктор 1 и коническую передачу 2. Валки соединены между собой с помощью конических шестерен и закреплены на столике, схема которого представлена на рис. 2.

Для изучения газопроницаемости полимерных пленок при двухосной деформации применяется образец в виде креста, а при одноосной – в виде полоски. Конструкция камер диффузионной ячейки аналогична описанной в [4]. Измерительная (нижняя) камера диффузионной ячейки 2 устанавливается в выемке столика для