

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1975

УДК 541.64:536.7:532.77:547.458.81

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА И ТРИКАРБАНИЛАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРЕДКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

*A. A. Tager, Ю. С. Бессонов*

Для системы поливинилацетат (ПВА) – метанол, обладающей верхней критической температурой смешения (ВКТС), в предкритической области обнаружено эндотермическое смешение ( $\Delta h^m > 0$  и  $\partial^2 \Delta h^m / \partial x_2^2 < 0$ ). Для системы трикарбанилат целлюлозы (ТКЦ) – дибутилкетон, обладающей нижней критической температурой смешения (НКТС), в предкритической области обнаружено экзотермическое смешение ( $\Delta h^m < 0$  и  $\partial^2 \Delta h^m / \partial x_2^2 > 0$ ). Следовательно, для этих двух систем с жидкостным расслоением соблюдаются термодинамические критерии ВКТС и НКТС. Для системы ТКЦ – циклогексанол, обладающей кристаллическим расслоением, эти критерии не выполняются. Определены объемы смешения, рассчитаны внутренние давления и внутренние энергии смешения для всех систем. Обнаружено, что  $\Delta h_p^m \neq \Delta U_v^m$  – экзотермическое смешение системы ТКЦ – циклогексанол обусловлено сжатием системы при смешении. Внутренняя энергия смешения для этой системы положительна.

Полимерные растворы могут обладать верхними и нижними критическими температурами смешения (ВКТС и НКТС). Представляет интерес выяснение вопроса об изменении термодинамических параметров растворения с температурой в предкритической области, так как это дает представление о том, как подготавливаются процессы фазового расслоения. Однако работ по этим вопросам очень мало [1–4], и для установления общих закономерностей требуется накопление фактического материала.

Задача данной работы состояла в определении теплот, объемов и внутренних энергий смешения в предкритической области для системы поливинилацетат (ПВА) – метанол (Ме), обладающей ВКТС [5], и растворов трикарбанилата целлюлозы (ТКЦ) в дибутилкетоне (ДБК) и циклогексаноле (ЦГЛ). Известно, что второй вириальный коэффициент  $A_2$  последнего раствора с повышением температуры уменьшается, а первого – возрастает [6]. Следовательно, можно было ожидать, что система ТКЦ – ЦГЛ расслаивается при охлаждении, а система ТКЦ – ДБК – при нагревании.

ПВА (эмulsionной полимеризации) переосаждали петролейным эфиром из 5%-ного раствора в ацетоне. Молекулярный вес его, определенный вискозиметрически, составлял  $32 \cdot 10^4$ . Образцы ПВА для термохимического исследования готовили в виде пленок толщиной 1,5–2,0  $\mu\text{м}$  изотермическим испарением 1%-ного раствора ПВА в ацетоне на полистиленовой подложке. Образовавшуюся пленку отделяли от подложки, промывали петролейным эфиром, разрезали на отдельные полосы и сушили при  $30^\circ/10^{-2} \text{ тор}$  до постоянного веса.

ТКЦ – полный фенилуретан целлюлозы – синтезировали этерификацией древесной целлюлозы фенилизоцианатом в среде ДМФ при  $60^\circ$ \*. Полученный волокнистый продукт белого цвета переосаждали в метанол, тщательно промывали и сушили при  $50^\circ/10^{-2} \text{ тор}$  до постоянного веса. Образец имел молекулярный вес (определен методом светорассеяния в диоксане) 150 000 и содержал 8,26% азота, что соответствовало теоретическому содержанию последнего в ТКЦ и свидетельствовало о полноте этерификации целлюлозы.

\* Синтез ТКЦ проводился нами в ВНИИСС (г. Владимир), и мы выражаем благодарность Э. Н. Ратникову за помощь в проведении этого синтеза.

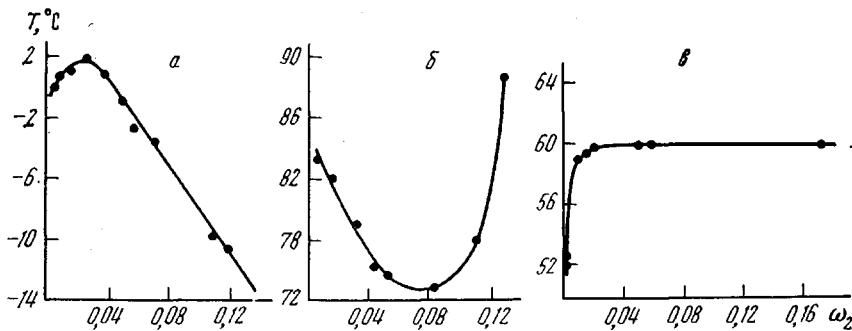


Рис. 1

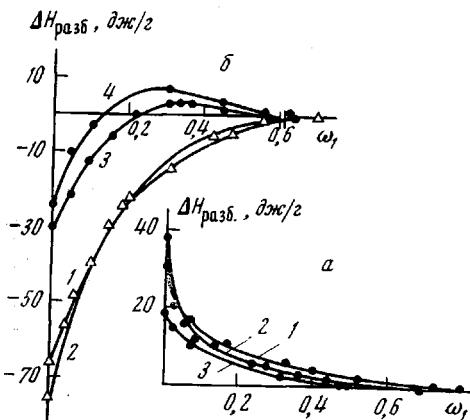


Рис. 2

Рис. 1. Диаграммы состояния систем ПВА – Ме (а), ТКЦ – ДБК (б) и ТКЦ – ЦГЛ (в)

Рис. 2. Зависимость интегральных теплот разбавления растворов  $\Delta H_{\text{разб.}}$  от весовой доли растворителя  $\omega_1$  при различной температуре:

а – ПВА – Ме при  $T, {}^{\circ}\text{C}$ : 1 – 25, 2 – 45, 3 – 55; б: 1, 2 – ТКЦ – ДБК; 3, 4 – ТКЦ – ЦГЛ при  $T, {}^{\circ}\text{C}$ : 1 – 35, 2 – 46, 3 – 68, 4 – 81

ДБК, ЦГЛ и Ме очищали и сушили по [7], и их физико-химические показатели соответствовали литературным. Диаграммы состояния растворов ТКЦ в ДБК и ЦГЛ определяли по методу Алексеева [8]. Теплоты растворения и разбавления растворов ТКЦ и ПВА измеряли с помощью микрокалориметра типа Кальве, имеющего максимальную чувствительность 0,003 кал/час. Абсолютная ошибка измерения теплот порядка 0,5 дж составляла  $\pm 0,02$  дж. Об изменении объемов при растворении ТКЦ в ДБК и ЦГЛ судили по разности удельного объема раствора  $V_{\text{уд}}^{\text{эксп}}$ , определенного экспериментально, и его аддитивным значением  $V_{\text{уд}}^{\text{ад}}$

$$\Delta V^{\text{m}} = V_{\text{уд}}^{\text{эксп}} - V_{\text{уд}}^{\text{ад}} \quad (1)$$

Удельный объем раствора определяли пикнометрически. Аддитивные значения объемов рассчитывали по уравнению

$$V_{\text{уд}}^{\text{ад}} = \frac{\omega_1}{d_1} + \frac{\omega_2}{d_2}, \quad (2)$$

где  $d_1$  и  $d_2$  – плотности растворителя и полимера соответственно,  $\omega_1$  и  $\omega_2$  – их весовые доли в растворе.

**Диаграммы состояния.** Из рис. 1 видно, что система ПВА – Ме имеет ВКТС, равную  $2^{\circ}$ . Система ТКЦ – ДБК характеризуется НКТС, которая лежит ниже температуры кипения растворителя и равна  $75^{\circ}$ .

Раствор ТКЦ в ЦГЛ при охлаждении мутнеет и застуждается. Диаграмма состояния этой системы напоминает кристаллическое расслаивание, однако на рентгенограммах образовавшегося студня не было обнаружено четких кристаллических рефлексов. Точно такая же картина наблюдается при охлаждении водных растворов поливинилового спирта и продуктов

$\Delta h^M$ , дж/г раствора

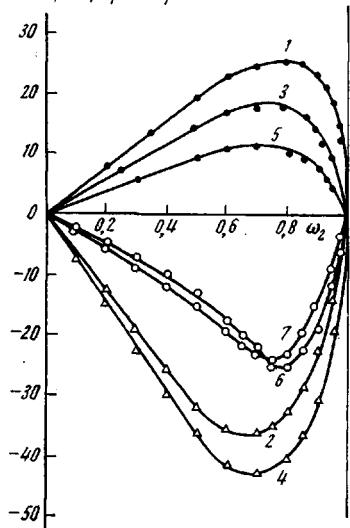


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость средних энталпий смешения от весовой доли полимера для систем ПВА - Me (1, 3, 5), ТКЦ - ДБК (2, 4) и ТКЦ - ЦГЛ (6, 7) при 25 (1), 35 (2), 45 (3), 46 (4), 55 (5), 68 (6) и 81° (7)

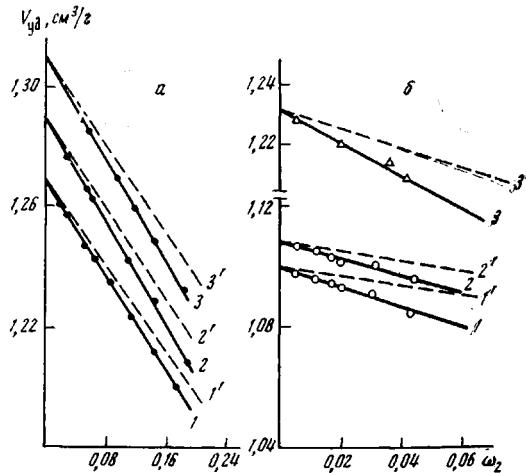


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $V_{уд}^{эксп}$  (1-3) и  $V_{уд}^{ап}$  (1'-3') от  $\omega_2$  для систем:  
а — ПВА - Me [3] при  $T$ , °С: 1, 1' — 25, 2, 2' — 45, 3, 3' — 55; 6 — ТКЦ - ЦГЛ (1, 1', 2, 2') и ТКЦ - ЦГЛ (3, 3') при  $T$ , °С: 1, 1' — 46, 2, 2' — 68, 3, 3' — 81

$\Delta U_b^M, \Delta U_b^M$ , дж/г

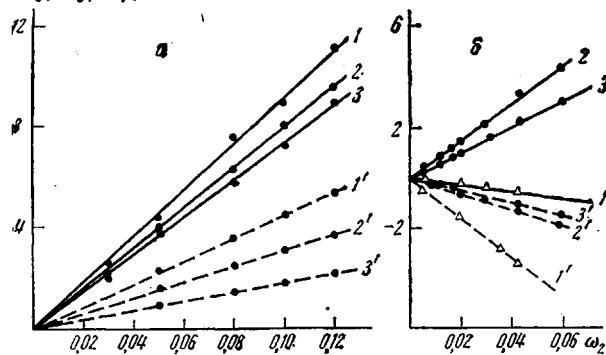


Рис. 5. Зависимость средних внутренних энергий (1-3) и энталпий (1'-3') смешения от  $\omega_2$ .

а — ПВА - Me при  $T$ , °С: 1, 1' — 25, 2, 2' — 45, 3, 3' — 55; 6 — ТКЦ - ДБК (1, 1'), ТКЦ - ЦГЛ (2, 2', 3, 3') при  $T$ , °С: 1, 1' — 46, 2, 2' — 68, 3, 3' — 81

его омыления [9]. По-видимому, при охлаждении этих систем образуются студни с очень мелкокристаллической структурой, и к таким системам применимы слова Френсиса, что «между кривой плавления кристаллической смеси, состоящей из двух компонентов и бинодальной кривой равновесия жидкость — жидкость, вычерченной в координатах температура — состав, имеется только внешнее сходство» [10]. Поэтому для таких диаграмм состояния понятие критической температуры не имеет физического смысла, ибо критическая температура — это точка, а не область [11, 12].

Теплоты смешения для всех систем измеряли при температурах, отвечающих области диаграмм состояния, лежащих вне линий фазо-

вого равновесия, т. е. в предкритической области. Экспериментально определяли интегральные теплоты разбавления предварительно приготовленных растворов разных концентраций и затем по методу, предложенному Тагер и Домбек [13, 14], рассчитывали средние энталпии смешения.

Как видно из рис. 2, по мере увеличения концентрации исходного раствора, как обычно, теплота разбавления  $\Delta H_{\text{разб}}$  уменьшается до нуля [14]. Для системы ПВА – Ме  $\Delta H_{\text{разб}}$  во всей области составов положительна, для системы ТКЦ – ДБК – отрицательна, а для системы ТКЦ – ЦГЛ она меняет знак.

Концентрационная зависимость средних энталпий смешения (рис. 3) выражается плавными кривыми, имеющими максимум или минимум. Для системы ПВА – Ме при всех изученных температурах наблюдается эндотермическое смешение ( $\Delta h^m > 0$ ), причем кривые выпуклы кверху, т. е.  $\partial^2 \Delta h^m / \partial x_2^2 < 0$ . Чем ниже температура и чем ближе она к ВКТС, тем более положительна величина  $\Delta h^m$ . Для системы ТКЦ – ДБК во всей области концентраций и температур наблюдается экзотермическое смешение ( $\Delta h^m < 0$ ), кривые выпуклы книзу  $\partial^2 \Delta h^m / \partial x_2^2 > 0$ : чем выше температура раствора и чем ближе она к НКТС, тем более отрицательна величина  $\Delta h^m$ . Таким образом, для этих двух систем выполняются термодинамические критерии ВКТС и НКТС [15].

Для системы ТКЦ – ЦГЛ во всей области концентраций наблюдается экзотермическое смешение и  $\partial^2 \Delta h^m / \partial x_2^2 > 0$ , т. е. соблюдаются критерии НКТС, а фазовое разделение происходит при охлаждении. Эти данные еще раз подтверждают сказанное выше о том, что поведение систем с «кристаллическим расслоением» принципиально отличается от поведения систем с жидкостным расслоением. По-видимому, это связано с тем, что в предкритической области образуются зародыши новой кристаллической фазы и этот процесс является экзотермическим. Здесь наблюдается картина, аналогичная образованию кристаллических «айсбергов» воды возле молекул углеводородов, что также является экзотермическим процессом [16].

**Объемы и внутренние энергии смешения.** Из рис. 4 следует, что для всех изученных систем удельные объемы растворов меньше аддитивных значений, т. е. наблюдается сжатие раствора. Следовательно, в соответствии с [15] сжатие может наблюдаться для систем с ВКТС и НКТС и, как мы видим, для систем с кристаллическим разделением фаз. Эти данные были использованы нами для расчета внутренних энергий смешения, который производили по уравнению

$$\Delta h_p^m = \Delta U_v^m + P_i \Delta V_p^m, \quad (3)$$

где  $P_i$  – внутреннее давление жидкости или раствора.

В последние годы возрос интерес к такого рода расчетам и для самих полимеров, и для их растворов [17–19]. Алленом, Джии и сотр. [17] были экспериментально определены  $P_i$  многих полимеров и сопоставлены со значениями их плотности энергий когезии  $\delta$ . Такие же сопоставления ранее были сделаны Гильдебрандом и Скоттом для низкомолекулярных жидкостей. Это привело к довольно простому соотношению

$$P_i/\delta^2 = 1,2, \quad (4)$$

которым мы пользовались. Рассчитанные таким образом значения  $P_i$  для ПВА и растворителей представлены ниже.

Компонент	ПВА	ТКЦ	Ме	ДБК	ЦГЛ
$\delta$ (кал/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	9,45[20]	—	14,5[21]	8,2[21]	10,95[21]
$P_i$ (кал/см <sup>3</sup> )	106	100	252	80,6	143,9

Для ТКЦ значение  $\delta$  отсутствует, и, руководствуясь [17], мы предположили  $P_i = 100$  кал/см<sup>3</sup>.

**Экспериментальные значения параметров уравнения (3) различных систем**

T, °C	Система	$\omega_1$	$P_i$ , $\text{дж/с}$	$\Delta V_p^M$ , $\text{см}^3/\text{с}$	$P_i \Delta V_p^M$	$\Delta h_p^M$	$\Delta U_v^M$
						$\text{дж/с}$	$\text{дж/с}$
25	ПВА – Me	0,03	1099	-0,001	-1,1	1,3	2,4
		0,05	1022	-0,002	-2,0	2,3	4,3
		0,08	1005	-0,004	-4,0	3,6	7,6
		0,10	992	-0,005	-4,4	4,5	8,9
		0,12	980	-0,006	-5,9	5,4	11,3
45	ПВА – Me	0,03	1099	-0,002	-1,1	0,9	2,0
		0,05	1022	-0,003	-2,5	1,5	4,6
		0,08	1005	-0,004	-4,0	2,5	6,5
		0,10	992	-0,006	-4,9	3,1	8,1
		0,12	980	-0,006	-5,9	3,7	9,6
55	ПВА – Me	0,03	1094	-0,001	-1,4	0,5	1,9
		0,05	1022	-0,003	-3,1	0,9	3,9
		0,08	1005	-0,005	-4,5	1,4	5,9
		0,10	992	-0,006	-5,5	1,8	7,3
		0,12	980	-0,007	-6,8	2,2	9,0
46	ТКЦ – ДБК	0,005	336	-0,001	-0,80	-0,4	-0,1
		0,020	339	-0,004	-1,4	-1,5	-0,1
		0,030	339	-0,006	-1,1	-2,3	-0,4
		0,043	340	-0,008	-2,7	-3,3	-0,6
68	ТКЦ – ЦГЛ	0,005	600	-0,001	-0,6	-0,2	0,4
		0,012	599	-0,002	-1,2	-0,4	0,8
		0,017	598	-0,003	-1,6	-0,5	1,1
		0,020	597	-0,004	-2,1	-0,6	1,5
		0,030	596	-0,005	-2,9	-0,9	2,0
		0,043	594	-0,008	-4,7	-1,3	3,4
		0,060	591	-0,011	-6,2	-1,9	4,3
81	ТКЦ – ЦГЛ	0,005	600	-0,001	-0,5	-0,2	0,3
		0,012	599	-0,002	-0,9	-0,3	0,6
		0,017	598	-0,002	-1,4	-0,4	1,0
		0,020	598	-0,003	-1,6	-0,5	1,1
		0,032	597	-0,004	-2,4	-0,8	1,6
		0,044	590	-0,006	-3,2	-1,1	2,1
		0,06	591	-0,008	-4,4	-1,5	2,9

Для растворов, согласно [19], значения  $P_i$  рассчитывали по аддитивной схеме

$$P_i = P_1 \omega_1 + P_2 \omega_2 \quad (5)$$

Значения  $P_i$  растворов приведены в таблице, а на рис. 5 представлена концентрационная зависимость внутренних энергий смешения. Отчетливо видно, что величины  $\Delta U_v^M \neq \Delta h_p^M$ . Это согласуется с данными [2, 18, 22]. При этом во всех случаях  $\Delta U_v^M > \Delta h_p^M$ . Для системы ТКЦ – ЦГЛ эти величины различаются и по знаку. Эти данные свидетельствуют о том, что отрицательное значение  $\Delta h_p^M$  (экзотермическое смешение) часто – следствие отрицательного значения величины  $\Delta V_p^M$ . Внутренняя энергия смешения при этом положительна.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
3 I 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Rehage, H. J. Palmen, D. Möller, U. Waters, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Toronto, 1968.
2. A. A. Тагер, Л. В. Адамова, Ю. С. Бессонов, В. Н. Кузнецов, Т. А. Плюснина, В. В. Солдатов, М. В. Цилипогина, Высокомолек. соед., A14, 1991, 1972.
3. A. A. Тагер, Л. В. Адамова, Труды по химии и химической технологии, Изд-во ГГУ 1972, вып. 2, стр. 112.

4. G. Delmas, D. Patterson, *Polymer*, 7, 513, 1966.
  5. A. A. Тагер, А. А. Анисеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., A10, 1661, 1968.
  6. W. Burchard, *Polymer*, 10, 467, 1969.
  7. A. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
  8. W. Alexejew, *Wiss. Ann.*, 28, 305, 1886.
  9. В. М. Андреева, А. А. Анисеева, А. А. Тагер, Л. П. Косарева, Высокомолек. соед., A16, 277, 1974.
  10. А. Френсис, Равновесие жидкость — жидкость, «Химия», 1969.
  11. А. И. Русанов, Термодинамика поверхностных явлений, Изд-во ЛГУ, 1960.
  12. И. Р. Кричевский, А. М. Розен, Ж. физ. химии, 20, 935, 1941.
  13. А. А. Тагер, Ж. С. Домбек, Коллоидн. ж., 15, 69, 1953.
  14. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
  15. И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, «Наука», 1966.
  16. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд-во АН СССР, 1957.
  17. G. Alleu, G. Gee, D. Mangaray, D. Sims, G. J. Wilson, *Polymer*, 1, 467, 1960.
  18. C. Cuniberti, U. Bianchi, *Polymer*, 7, 151, 1966.
  19. R. U. Kershaw, G. N. Molcolm, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 323, 1968.
  20. U. Bianchi, C. Cuniberty, E. Pedemonte, G. Rossi, *J. Polymer Sci.*, 7, A-2, 855, 1969.
  21. C. M. Hansen, *J. Paint Technol.*, 39, 104, 1967.
  22. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967.
-