

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ТРИАЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — НИТРОМЕТАН

Г. Н. Тимофеева, В. М. Аверьянова, В. И. Кленин

Закономерности взаимодействия полимера с растворителем определяются диаграммами состояния. Однако построение таких диаграмм связано с большими принципиальными трудностями [1–3].

Целью данной работы явилось изучение фазового разделения в системе триацетат целлюлозы (ТАЦ) — нитрометан (НМ). Выбор этого полимера обусловлен его широким применением. Для диаграммы состояния применен способ, основанный на изучении термохимических явлений в метастабильной области [4], дающий возможность характеризовать изменение системы и ее структурных параметров во времени [5].

В качестве исследуемого образца использовали ТАЦ с 62,2% связанный CH_3COOH с $M_n=72 \cdot 10^3$, и фракции этого образца, полученные по методике [6] с $M_n=110 \cdot 10^3$ и $50 \cdot 10^3$ с той же степенью замещения, так как известно, что степень этерификации в большой мере сказывается на смещении кривых фазового разделения [7]. В качестве растворителя применяли нитрометан марки ч.д.а., дополнительно перегнанный.

Кинетику изменения параметров частиц формирующейся фазы в метастабильной области определяли методом спектра мутности [8]. Радиус частиц находили из наклона $\lg D - \lg \lambda$, где D — оптическая плотность, λ — длина волны. Для расчета среднего радиуса \bar{r}_w использовали табуляцию $n = n(\alpha, m)$, где $\alpha = 2\pi\bar{r}_w\mu_0/\lambda_{cp}$; \bar{r}_w — средний радиус частиц, близкий к средневесовому \bar{r}_w ; λ_{cp} — середина диапазона длин волн; $m = \frac{\mu}{\mu_0} = 1,07$, где μ и μ_0 —

показатели преломления частиц и дисперсионной среды [9].

Растворы заданной концентрации (от 0,005 до 0,22 весовых долей) полимера Φ_{II} предварительно термостатировали при 90° в течение 1 часа. Затем охлаждали до заданной температуры. В ходе термостатирования в течение 8–10 час. проводили измерение спектра мутности растворов на ФЭК-56 в диапазоне $\lambda=400$ – 597 нм.

На рис. 1, а представлен пример изменения мутности τ во времени при фиксированных температурах. В метастабильной области мутность резко возрастает, при этом размер частиц (рис. 1, б) увеличивается, что свидетельствует о формировании частиц новой фазы. В определенном температурном интервале формирование частиц новой фазы началось после индукционного периода (рис. 1).

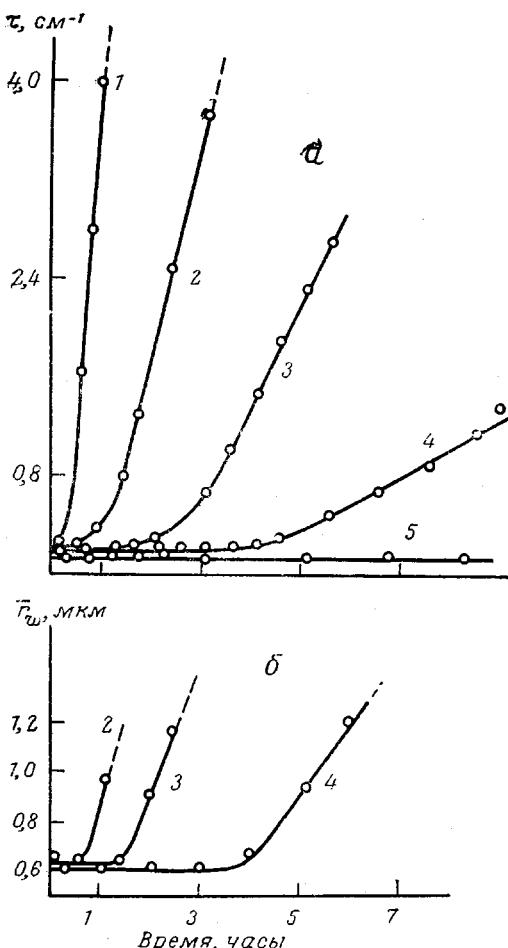


Рис. 1. Изменение мутности при $\lambda=540$ нм (а), размера частиц (б) во времени для 10%-ных растворов ТАЦ ($M=50000$) в нитрометане. Температура термостатирования: 29,5 (1), 32,5 (2), 34 (3), 37 (4), 51° (5)

Скорость увеличения мутности v_t определяли при $\lambda=540 \text{ нм}$ на начальном участке $t=t(t)$ при $T=\text{const}$ и концентрации $c=\text{const}$. Зависимость скорости роста мутности от температуры $v_t=f(T)$ экстраполировали на $v_t \rightarrow 0$, определяя таким образом границу стабильности раствора данной концентрации (рис. 2, а). Геометрическое место точек, отвечающих условию $v_t=0$ в исследуемом диапазоне концентраций растворов, принимали за бинодальную кривую. Экстраполяция $v_t^{-1} \rightarrow 0$ дает температуру абсо-

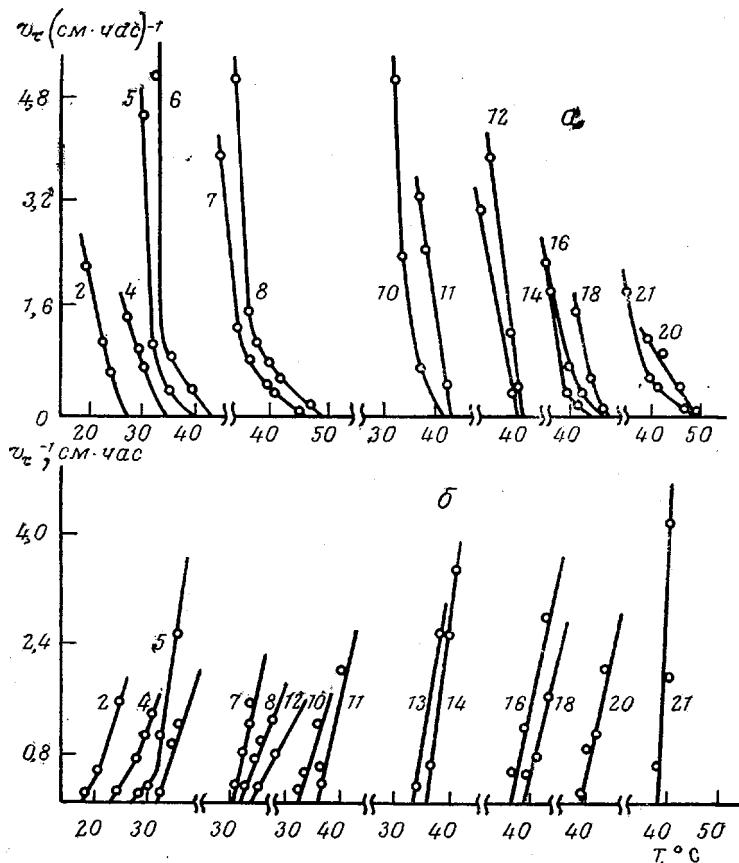


Рис. 2. Определение граничных температур экстраполяцией $v_t \rightarrow 0$
(а) и $v_t^{-1} \rightarrow 0$ (б) для растворов ТАЦ ($M=50\,000$) в нитрометане.
Цифры у кривых — весовая концентрация полимера

лютной неустойчивости системы (рис. 2, б), поэтому кривую, отвечающую условию $v_t^{-1}=0$, условно принимали за спинодаль.

На рис. 3 представлена полученная диаграмма состояния для системы ТАЦ — НМ.

Физическое состояние системы таково: при температурах 80—90° все растворы гомогенны, прозрачны. С понижением температуры для растворов с малой концентрацией наблюдается появление слабой опалесценции и затем происходит выпадение хлопьевидного осадка. Для растворов средних концентраций ($\phi_p \sim 0,03$ —0,06 вес. долей полимера), когда вязкость невелика, система в конечном счете распадается на две фазы: в концентрированной по полимеру фазе — плотный белый осадок, в другой фазе — опалесцирующий раствор со взвешенными частицами. При высоких концентрациях полимера (больше 0,06 вес. долей) раствор при охлаждении образует студень, мутнеющий и синерезирующий во времени за счет выделения кристаллической фазы и превращающейся в пастообразное вещество. Возможность кристаллического выпадения ТАЦ из НМ подтверж-

дается работами [10–12] и электронно-микроскопическими снимками ТАЦ, выделенного из растворов НМ методом напыления на слюду с последующим снятием самооттененной реплики (рис. 4).

Как видно из рис. 3, диаграмма состояния системы ТАЦ – НМ для всех молекулярных масс характеризуется верхней критической температурой смешения, наличием как аморфного, так и кристаллического расслоения, а также наличием плато, появление которых, вероятно, обусловлено нало-

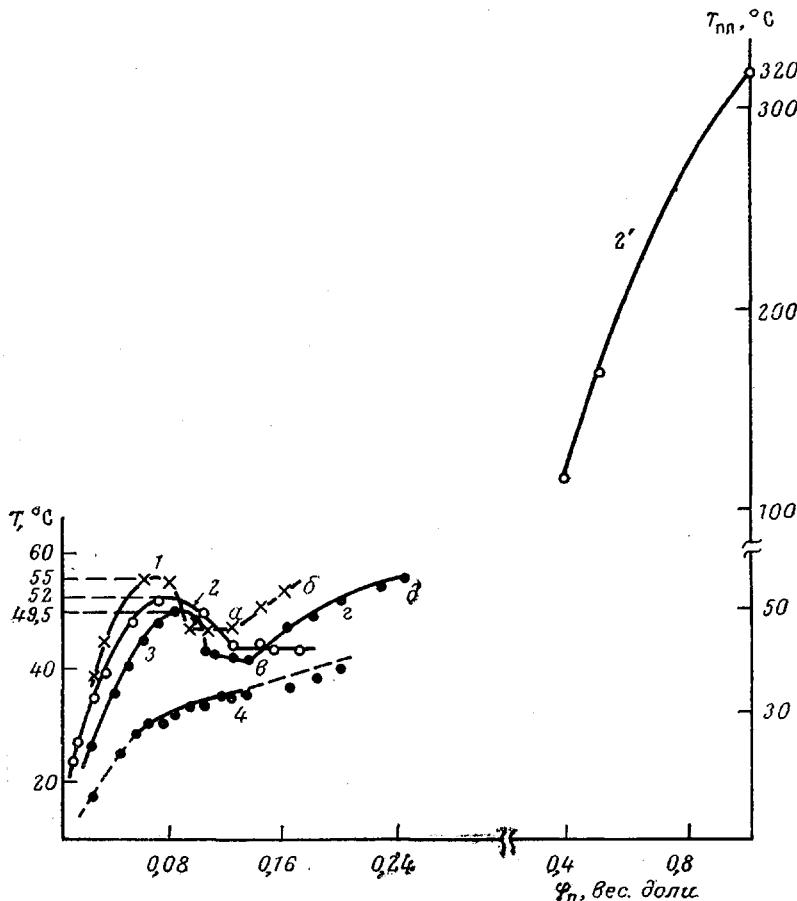


Рис. 3. Диаграмма состав — свойство для систем ТАЦ — НМ: ТАЦ с $M \cdot 10^3 = 110$ (1), 72 (2), 50 (3), кваиспинодаль — 50 (4), 72 (2') — кри- вая плавления, полученная ДТА

жением обоих видов разделения. Для $M = 110 \cdot 10^3$ и $50 \cdot 10^3$ (кривые 1, 3) плато переходят в кривую плавления — $a - b$; $b - g$ соответственно. Часть кривой плавления, а именно g , d , снята методом ДТА и служит продолжением кривой $b - g$, снятой методом спектра мутности. Это говорит о том, что оба метода в области больших концентраций полимера могут взаимно дополнять друг друга. Для образца с $M = 72 \cdot 10^3$ (кривая 2) ($\phi_n = 0,4; 0,5; 1,0$) также методом ДТА получены температуры плавления (кривая 2').

Из рис. 3 видно, что изменение молекулярной массы не приводит к значительному смещению критической концентрации. Если для $M = 50 \cdot 10^3$ она равна $c_{kp} = 0,08$, то при увеличении ее в два с лишним раза $c_{kp} = 0,065$. Нет существенных различий и в критических температурах. Увеличение молекулярной массы больше чем в два раза смещает критическую температуру от $49,5^\circ$ до 55° . Нижней критической температуры смешения не обнаружено, хотя прогревание растворов в запаянных ампулах проводи-

лось вплоть до 210° (значительно выше температуры кипения растворителя, $T_{\text{кип}} \text{ НМ} 101,2^\circ$).

Исходя из полученных экспериментальных данных по уравнению Флори, в котором существует прямая зависимость между обратной величиной критической температуры и выражением $\left(\frac{1}{X^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{2X} \right)$, где X –

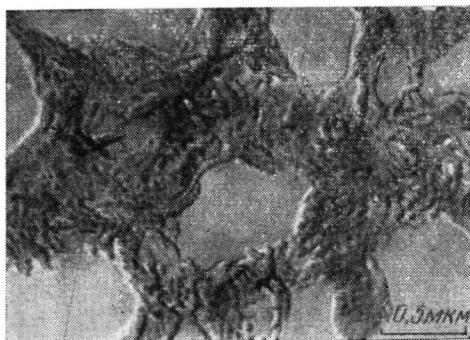


Рис. 4. Электронно-микроскопическая фотография ТАЦ, выделенного из раствора в нитро-метане и оттененного углеродом

далью, как это следует из классической термодинамики растворов [13], мы назвали ее квазиспинодалью. Интересно, что в работе [14] аналогичные кривые, полученные изучением фазового разделения растворов поли-(2,6-диметил-1,4-оксифенилена) в толуоле методом дифференциально-сканирующей колориметрии, названы спинодалью. Характерно, что и для других систем не наблюдалось пересечения этих кривых [4, 14], хотя для них, вероятно, критическая точка расположена при более высокой концентрации, чем изученный диапазон. Это обстоятельство, возможно, связанное с ограничениями термокинетического подхода при построении спинодальной кривой, обусловлено релаксационными явлениями в системах с большой вязкостью, и, кроме того, такой ход кривой абсолютной неустойчивости (кривая 4, рис. 3) может быть связан опять-таки с эффектом наложения аморфного и кристаллического равновесия.

Следует заметить, что ТАЦ – НМ является студнеобразующей системой. В таком случае удаленность спинодального горба от критической точки может явиться мерилом релаксационных процессов в системе, что также представляет интерес. Надо учитывать и то обстоятельство, что с уменьшением вязкости системы (с уменьшением концентрации полимера) релаксационные процессы будут играть все меньшую роль, и поэтому при малых концентрациях экстраполяция $v_r \rightarrow 0$ будет производиться с большей точностью и соответствовать точкам истинной спинодали.

Так или иначе, обнаруженные характеристические кривые могут быть весьма полезны для целей регулирования структуры системы при их практическом использовании в технологической практике.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
4 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.
2. С. И. Меерсон, Труды по химии и химической технологии, Изд-во Горьковского ун-та, 1972, вып. 2 (31), стр. 125.
3. А. А. Тагер, А. А. Анисеева, В. М. Андреева, С. А. Вшивков, Высокомолек. соед., B14, 234, 1972.
4. В. И. Кленин, Л. В. Прозоров, Б. И. Жиздюк, Высокомолек. соед., A16, 1665, 1974.
5. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Теория формирования химических волокон, «Химия», 1975, стр. 91.

6. Н. В. Вострилова, Т. Ф. Короткова, Х. У. Усманов, Структура и модификация хлопковой целлюлозы, ФАН, 1966, стр. 46.
7. В. А. Каргин, С. П. Папков, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, 9, 156, 607, 793, 1937; Ж. физ. химии, 13, 206, 1939.
8. В. И. Кленин, Труды молодых ученых, Изд-во Саратовского ун-та, 1965, стр. 160.
9. С. Ю. Шеголев, В. И. Кленин, Оптика и спектроскопия, 31, 794, 1971.
10. А. S. Buntakov, V. M. Averyanova, J. Polymer Sci., C 38, 109, 1972.
11. Г. Н. Тимофеева, А. С. Буняков, В. М. Аверьянова, Высокомолек. соед., Б17, 685, 1975.
12. A. Kuppel, H. Bittiger, E. Husemann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 250, 623, 1972.
13. R. Koningsveld, Advances in Colloid and Interface Sci., 2, 152, 1972.
14. P. T. van Emmerik, C. A. Smolders, Europ. Polymer J., 9, 293, 1973.

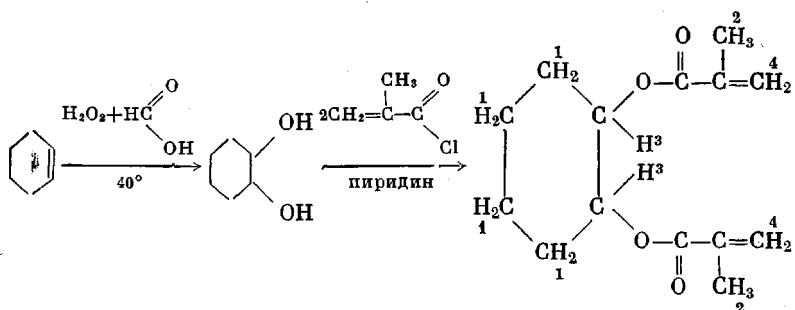
УДК 541(127+64):542.952

О КИНЕТИКЕ РЕГУЛИРУЕМОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Г. В. Леплянин, Л. Х. Бикчурин, С. Р. Рафиков

Проведение полимеризации без гель-эффекта, т. е. полимеризации в строго заданном температурном режиме, является одной из интересных как в практическом, так и теоретическом плане задач полимеризации при глубоких степенях превращения. Известен ряд методов регулирования радикальной полимеризации [1–3], которые позволяют проводить процесс с пониженным гель-эффектом. Процесс сополимеризации в подобном плане не рассматривался. В данной работе мы попытались применить методы регулирования радикальной полимеризации при глубоких степенях превращения, разработанные для гомополимеризации, к регулированию сополимеризации, выбрав для этого систему, содержащую полифункциональный мономер, где проявление гель-эффекта наиболее показательно.

Метилметакрилат (ММА) очищали от стабилизатора обычными методами и перегоняли в вакууме. Для сополимеризации использовали фракцию с т. кип. 42°/100 тор. Транс-1,2-диметакрилоксциклогексан (ДМЦГ) синтезировали по схеме



Циклогексен и транс-1,2-циклогександиол получали по методикам [4] и [5]. Для синтеза ДМЦГ в реакционную колбу помещали 7 г (0,0603 моля) циклогександиола, растворенного в 40 мл сухого пиридина, 0,1 г гидрохинона и при охлаждении смеси холодной водяной баней прикашивали 13,4 г (0,128 моля) свежеперегнанного хлорангидрида метакриловой кислоты. Смесь нагревали в течение 1 часа при 100° , затем выливали в холодную воду и целевой продукт экстрагировали серным эфиром. Эфирный экстракт промывали 5%-ным раствором KOH , водой, сушили над свежепрокаленным MgSO_4 и пропускали через колонку с Al_2O_3 . После полного удаления серного эфира выход продукта составлял 57,8% от теоретич. Отсутствие в продукте гидрохинона контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), чистоту – методом ГЖХ. Найдено, %: С 66,76, Н 7,99; вычислено %: С 66,7, Н 7,94.

В ИК-спектре соединения присутствовало поглощение 1730 cm^{-1} (COOR). Спектр ПМР содержал сигналы протонов циклогексанового кольца (H^1, H^3), метильных (H^2) и метиленовых групп (H^4): $\text{H}^1 - 1,25-2,15$; $\text{H}^2 - 1,77$; $\text{H}^3 - 4,75$ и $\text{H}^4 - 5,35$ и 5,9 м. д. Таким образом, все спектральные характеристики согласуются с приписываемой ДМЦГ структурой.