

УДК 541.64 : 536.7 : 547.458.82

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ  
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
С ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТОМ**

*Ташмухамедов С. А., Азизоз Ш. А., Сагдуллаев Б. У.,  
Сагдиева З. Г., Усманов Х. У.*

Термодинамическими и гидродинамическими методами изучены свойства растворов смесей диацетата целлюлозы с ПВА и их привитых сополимеров. Показано, что степень совместимости полимеров в растворе существенно зависит от природы растворителя. Для растворов привитых сополимеров несоответствие между типом критической температуры смешения и знаками энталпий и энтропий смешений объяснено с точки зрения несовместимости основных и боковых цепей сополимера, обусловливающей раздельное проявление свойств компонентов.

Особенности свойств растворов привитых сополимеров во многом определяются степенью совместимости их компонентов [1], на которую существенное влияние может оказывать природа растворителя [2]. В тройных системах роль растворителя усиливается по мере увеличения разницы во взаимодействии полимеров с растворителем [3], что в еще большей степени должно выражаться для привитых сополимеров, поскольку в них разнородные компоненты соединены химическими связями. Поэтому для растворов привитых сополимеров в зависимости от природы растворителя возможно ожидать проявления свойств, присущих либо преимущественно одному компоненту, либо сополимеру в целом. В связи с этим при интерпретации свойств привитых сополимеров весьма важна количественная оценка степени совместимости полимеров, образующих привитой сополимер.

Данная работа посвящена изучению температурной зависимости термодинамических параметров растворимости привитых сополимеров диацетата целлюлозы (ДАЦ) с ПВА и оценки степени совместимости ДАЦ и ПВА.

О синтезе привитых сополимеров ДАЦ–ПВА сообщалось ранее [4]. Характеристическую вязкость растворов ДАЦ–ПВА, смесей ДАЦ (53,6% связанный уксусной кислоты,  $M_v=75\ 000$ ) и ПВА ( $M_v=122\ 000$ ) измеряли в вискозиметре Уббелоде. Удельный объем растворов определяли циклометрически. Диаграммы состояния растворов изучали по методу Алексеева [5]. Изотермы сорбции паров низкомолекулярных жидкостей снимали при разных температурах на установке, описанной в [6]. При этом полимеры использовали в виде пленок толщиной  $\sim 20\ \mu\text{m}$ , приготовленных изотермическим испарением 2%-ных растворов в ацетоне и уксусной кислоте на ПЭ-подложке. Эти же растворители применяли в качестве сорбатов. По данным относительного давления пара рассчитывали средние удельные свободные энергии смешения  $\Delta g^m$ , по температурной зависимости которых рассчитывали средние удельные энталпии  $\Delta h^m$  и энтропии  $\Delta S^m$  смешения по уравнениям

$$\left( \frac{\partial \Delta g^m}{\partial T} \right)_P = -\Delta S^m; \quad \left( \frac{\partial \Delta g^m/T}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta h^m}{T^2}$$

При исследовании свойств растворов смесей полимеров очень часто исходят из того, что влияние природы растворителя на совместимость полимеров отражается в характере и степени отклонения эксперименталь-

ных данных какого-либо свойства [7] от аддитивных значений. В связи с этим был использован вискозиметрический метод, который в соответствии с теоретической моделью Кригбаума и Уолла [8] отражает степень межмолекулярного взаимодействия в тройных системах посредством параметров  $\Delta b_{ij}$ . При  $\Delta b_{ij} < 0$  проявляются отталкивающие взаимодействия и явления несовместимости, при  $\Delta b_{ij} > 0$  — наоборот [9]. В качестве растворителей были выбраны ацетон (менее хороший) и ДМФ (более хороший растворитель). В обоих случаях наблюдали отрицательные отклонения экспериментальных данных [ $\eta$ ] растворов смесей ДАЦ и ПВА от

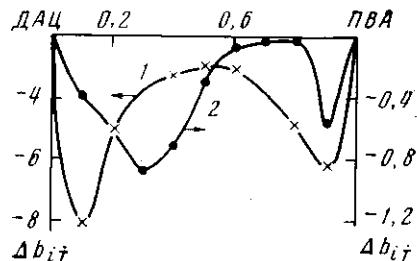


Рис. 1

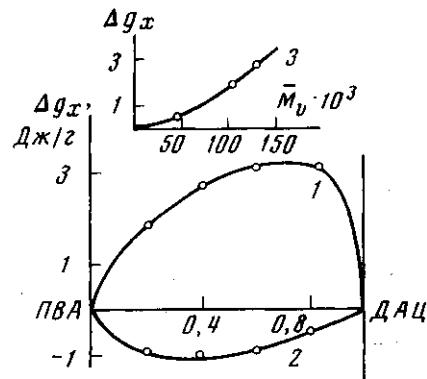


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость значений  $\Delta b_{ij}$  от состава механических смесей ДАЦ+ПВА в ацетоне (1) и ДМФ (2)

Рис. 2. Изменение средней свободной энергии Гиббса  $\Delta g_x$  в зависимости от соотношения (вес. доли) компонентов в смеси ДАЦ+ПВА в ацетоне (1), уксусной кислоте (2) и влияние молекулярной массы ПВА при соотношении смесей 0,5:0,5 в ацетоне (3)

аддитивных значений, что указывает на преобладание отталкивающих взаимодействий, причем отклонения более сильны в случае ацетона и усиливаются с ростом молекулярной массы ПВА. Как видно из рис. 1, параметры совместимости  $\Delta b_{ij}$  отрицательны и значительно меньше в худшем по качеству растворителе, т. е. явления несовместимости ДАЦ и ПВА более резко выражены в ацетоне, чем в ДМФ. Эти результаты подтверждаются значениями свободной энергии смешения полимеров, характеризующей термодинамическую устойчивость смесей полимеров. Такие данные были получены по методу, предложенному Тагер с сотр. [10]. Для этого изучали сорбцию паров растворителей пленками полимерных смесей, полученными из растворов в тех же растворителях. При этом было установлено, что для ацетона изотермы сорбции смесей лежат выше изотермы сорбции индивидуальных полимеров, а для уксусной кислоты — между ними, но в обоих случаях сорбция паров повышалась с увеличением содержания ПВА в смесях. В связи с этим следует указать, что нами ранее [4] для привитых сополимеров ДАЦ — ПВА было показано уменьшение сорбции паров ацетона и возрастание плотности с ростом содержания привитого ПВА в ряду сополимеров, тогда как для смесей ДАЦ и ПВА обнаружено уменьшение плотности. Очевидно, такое различие в поведении смесей полимеров и их привитых сополимеров может рассматриваться как доказательство акта прививки, обусловливающего во многих случаях ухудшение растворимости привитых сополимеров с ростом прививки, когда растворитель является общим для обоих компонентов.

Рассчитанные значения средней свободной энергии смешения  $\Delta g_x$  ДАЦ и ПВА приведены на рис. 2, из которого видно, что смеси, полученные из растворов в ацетоне, термодинамически неустойчивы во всей области составов ( $\Delta g_x > 0$ ), и неустойчивость возрастает с увеличением молекулярной массы ПВА. В то же время смеси, полученные из растворов в уксусной

кислоте (более хороший растворитель, чем ацетон) проявляют термодинамическую устойчивость ( $\Delta g^m < 0$ ), хотя и слабо выраженную. Все это вместе с данными по вязкости растворов свидетельствует о том, что смеси ДАЦ и ПВА в зависимости от природы растворителя характеризуются различной степенью совместимости, что должно в определенной мере отразиться на свойствах растворов привитых сополимеров.

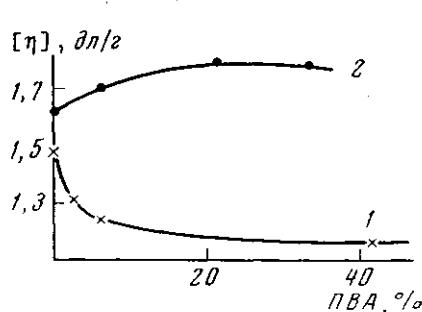


Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  привитых сополимеров ДАЦ–ПВА от содержания ПВА в ацетоне (1) и уксусной кислоте (2)

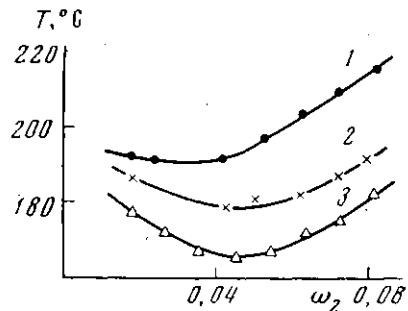


Рис. 4. Кривые фазового равновесия для привитого сополимера ДАЦ–ПВА в ацетоне: 1 – 19,9; 2 – 32,9; 3 – 43,5% ПВА ( $\omega_2$  – весовая доля полимера)

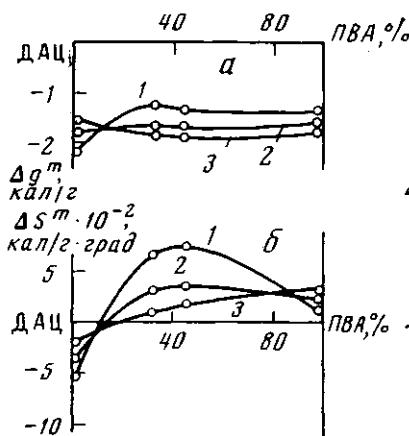


Рис. 5. Изменение средней свободной энергии  $\Delta g^m$  (а), энтропии  $\Delta S^m$  (б) и энталпии смешения  $\Delta h^m$  (в) от содержания привитого ПВА в ацетоне при различных температурах: 1 – 35, 2 – 45, 3 – 50° (для ДАЦ 55°)  $\omega_2 = 0,85$

Свидетельством этому можно считать различный характер изменения  $[\eta]$  привитых сополимеров ДАЦ–ПВА (рис. 3). Если в ацетоне  $[\eta]$  уменьшается с ростом привитого ПВА, то в уксусной кислоте, наоборот, увеличивается. Такое различие в конформациях макромолекул, обусловленное природой растворителя, подтверждается, как было показано ранее электронно-микроскопическими исследованиями [11], тем, что ДАЦ–ПВА образуют глобуллярные структуры при выделении из ацетоновых растворов, а из уксуснокислых – фибрillлярные.

Из работы [12] известно, что растворы ДАЦ в ацетоне имеют нижнюю критическую температуру смешения (НКТС), лежащую выше температуры кипения растворителя. Рис. 4 показывает, что растворы привитых сополимеров ДАЦ–ПВА в ацетоне также обладают НКТС, которая понижается с увеличением содержания привитого ПВА, что свидетельствует об ухудшении растворимости в ряду сополимеров. Для растворов в уксусной кислоте КТС не обнаружено.

Согласно предсказаниям термодинамики [13] о взаимосвязи между типом КТС и знаками энタルпий и энтропий смешения, системы, обладающие НКТС, должны характеризоваться отрицательными значениями  $\Delta h^m$  и  $\Delta S^m$ .

Наличие НКТС предполагает ухудшение термодинамического сродства между компонентами по мере увеличения температуры. Согласно рис. 5, с повышением температуры в системе

ДАЦ – ацетон  $\Delta g^m$  становится менее отрицательной, а значения  $\Delta h^m$  и  $\Delta S^m$  отрицательны. Характер изменения термодинамических функций с температурой соответствует литературным [14]. Для растворов ПВА в ацетоне не обнаружены КТС, но экспериментальные данные показывают увеличение отрицательных значений  $\Delta g^m$ , что свидетельствует о возрастании термодинамической устойчивости  $\Delta h^m$ , и  $\Delta S^m$  положительны и возрастают с температурой. Оказалось, что поведение привитого сополимера (рис. 5) определяется привитым компонентом, т. е. имеет место возрастание отрицательных значений  $\Delta g^m$ , но положительные значения  $\Delta h^m$ , и  $\Delta S^m$  убывают с повышением температуры.

Как показывает рис. 6, растворение ДАЦ и ДАЦ – ПВА в ацетоне сопровождается сжатием, т. е. соблюдаются критерии НКТС. Меньшая величина сжатия для растворов привитого сополимера, чем для ДАЦ, является результатом более плотной упаковки привитого сополимера [4]. Хотя знаки объемов смешения не всегда соответствуют термодинамическим критериям КТС [15], тем не менее сжатие, наблюдаемое в растворах, часто является причиной отрицательного вклада в энталпию и энтропию смешения. Для растворов гомополимеров термодинамические критерии КТС могут соблюдаться задолго до достижения критических температур [16]. Несоответствие же между типом КТС и знаками  $\Delta h^m$  и  $\Delta S^m$  для растворов привитых сополимеров ДАЦ – ПВА в ацетоне является, на наш взгляд, следствием резкого различия в свойствах основных и боковых цепей, приводящим к возможности проявления взаимно экранирующего эффекта компонентов в процессах взаимодействия с растворителем [17]. Очевидно, в проявлении такого эффекта значительный вклад вносит несовместимость компонентов. Действительно, как показано выше, данная пара полимеров в ацетоне характеризуется положительными значениями свободной энергии смешения, отрицательными отклонениями вязкости, отрицательными значениями параметров Кригбаума. Все это может обуславливать возможность раздельного проявления их свойств при объединении в макромолекулу привитого сополимера, в частности положительные знаки  $\Delta h^m$  и  $\Delta S^m$ , присущие растворам гомо-ПВА. Тем не менее, убывание положительных значений этих параметров с ростом температуры для растворов привитых сополимеров может рассматриваться в связи с НКТС, обусловленной исходным ДАЦ.

Ташкентский государственный университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
11 IV 1977

#### Литература

- Г. Баттерд, Д. Трегер, Свойства привитых и блоксополимеров, «Химия», 1970.
- В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Успехи химии, 42, 1278, 1973.
- А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, Высокомолек. соед., A18, 1175, 1976.

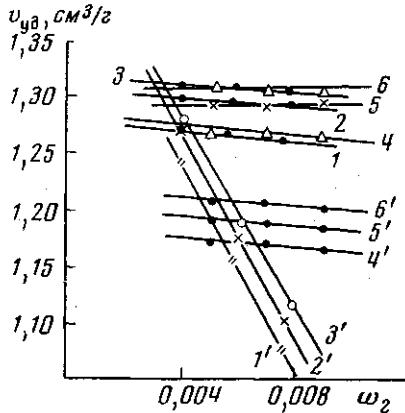


Рис. 6. Концентрационная зависимость аддитивных (1–6) и экспериментальных (1'–6') удельных объемов смешения ДАЦ (1,1'–3,3') и ДАЦ–ПВА (32,9%) (4,4'–6,6') при 25 (1,1', 3,3'), 35 (2,2', 4,4') и 45° (3,3', 6,6')

4. С. А. Ташмухамедов, Б. У. Сагдуллаев, П. Н. Ларин, М. Н. Хасанханова, Г. М. Ко-  
зин, Ф. Ф. Нургалиева, Р. С. Тиллаев, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., A13,  
2553, 1971.
  5. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
  6. Т. В. Гаговская, Г. М. Павлюченко, В. А. Берестнев, В. А. Каргин, Высокомолек.  
соед., 5, 960, 1963.
  7. А. Г. Шварц, Б. Д. Динзбург, Совмещение каучуков с пластиками и синтети-  
ческими смолами, «Химия», 1972.
  8. W. R. Krigbaum, F. I. Wall, J. Polymer Sci., 5, 505, 1950.
  9. B. Bohmer, D. Berek, S. Florian, Europ. Polymer J., 6, 471, 1950.
  10. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, М. В. Цилипогкина, Высокомолек. соед., A14, 1423,  
1972.
  11. Э. Г. Цагараев, С. А. Ташмухамедов, Р. С. Тиллаев, Х. У. Усманов, Докл. АН  
УзССР, 5, 48, 1976.
  12. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., B10,  
235, 1968.
  13. И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, «Химия», 1968.
  14. W. R. Moore, R. Shuttleworth, J. Polymer Sci., A1, 733, 1963.
  15. Д. Д. Паттерсон, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A9, 1814, 1967.
  16. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, В. В. Серпинский, М. В. Цилипогкина, Высокомолек.  
соед., A16, 203, 1974.
  17. М. М. Иозлева, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 2, 937, 1960.
- 

### THERMODYNAMIC STUDY OF SOLUTIONS OF CELLULOSE ACETATE-VINYL ACETATE GRAFT COPOLYMERS

*Tashmukhamedov S. A., Arizov Sh. A., Sagdullaev B. U., Sagdieva Z. G.,  
Usmanov Kh. U.*

#### Summary

Solution properties of mixtures of the cellulose diacetate with the poly(vinyl acetate) and of their graft copolymers are studied using thermodynamic and hydrodynamic methods. It is shown that the degree of the compatibility of polymers in solution depends on the nature of the solvent. The discrepancy between the type of the critical mixing temperature and the sign of enthalpy and entropy of mixing is explained from the viewpoint of the incompatibility of the main and side chains of the graft copolymer resulting in independent manifesting of components' properties.