

4. M. M. Kreevoy, E. T. Harper, R. E. Duvall, H. S. Wilgus, L. T. Ditsch, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4899, 1960.
5. R. E. Humphreys, J. M. Hawkins, Analyt. Chem., 36, 1812, 1964.
6. И. Денеш, Титрование в неводных средах, «Мир», 1971, стр. 369.
7. T. J. Wallace, A. Schriesheim, J. Organ. Chem., 27, 1514, 1962.
8. С. Оаз, Химия органических соединений серы, «Химия», 1975, стр. 98.

УДК 541.64:536.7:547.458.82

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИМОСТИ В СТУДНЕОБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ ТРИАЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — НИТРОМЕТАН

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

При получении диаграмм состояния полимерных систем встречаются определенные трудности [1]. В последнее время для этих целей использовали метод ДТА [2–5] и метод спектра мутности, основанный на изучении кинетики структурных превращений в системе [6, 7].

Методами ДТА и спектра мутности исследовали студнеобразующую систему [8] триацетат целлюлозы (ТАЦ) — нитрометан. Производственный образец ТАЦ был расфракционирован из 3%-ного раствора полимера в метиленхлориде путем осаждения смесью метиловый спирт — роданистый аммоний в соотношении 85 : 15 [9]. Характеристика фракций приведена в таблице.

Термодинамические параметры растворимости системы ТАЦ — нитрометан

| $\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$ | AcOH, % | $\theta, ^\circ\text{C}$ | Ψ_1 | K_1 | $\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$ | AcOH, % | $\theta, ^\circ\text{C}$ | Ψ_1 | K_1 |
|---------------------------|---------|--------------------------|----------|-------|---------------------------|---------|--------------------------|----------|-------|
| 3,6 | 60,0 | 47 | 1,07 | 1,08 | 1,4 | 61,0 | — | — | — |
| 6,3 | 60,1 | — | — | — | 12,0 | 62,2 | 68 | 1,08 | 1,12 |
| 12,6 | 60,0 | — | — | — | | | | | |

Использовали фракции различной молекулярной массы с близким содержанием связанной уксусной кислоты и для сравнения фракций с одинаковой молекулярной массой и различным содержанием связанной уксусной кислоты. В качестве растворителя использовали нитрометан марки ч.д.а., применяемый в промышленности при получении лаков и красок на основе ацетатов целлюлозы [10].

Для записи термограмм использовали пиrometer Курнакова ФПК-59. Нагревание образца и эталона проводили с постоянной скоростью 1,5 град/мин в интервале 10–100°. Для измерения температуры применяли хромель-алюмелевую термопару. В качестве эталона использовали силиконовое масло. Специальными опытами было показано, что в термограммах, полученных с использованием в качестве эталона нитрометана и силиконового масла, существенных различий не наблюдалось. За температуру фазового разделения $T_{\Phi, p}$ принимали значение из интервала перехода, которое соответствовало точке минимума на кривой ДТА [3].

Эта $T_{\Phi, p}$ достаточно хорошо совпадала с температурой исчезновения мутности и появлением текучести в системе, определенной визуально. Точность определения температур перехода составляла $\pm 0,5^\circ$.

Оптическую плотность измеряли на приборе ФЭК-56 при длине волны $\lambda=540 \text{ нм}$ и при температурах, соответствующих нарастанию мутности во времени. Из этой зависимости при определенной температуре рассчитывали скорость нарастания мутности. При экстраполяции скорости роста мутности к нулю определяли границу стабильности растворов.

На рис. 1 приведены кривые ДТА одной из фракций ТАЦ в нитрометане. Подобного вида кривые получены и для остальных образцов.

На рис. 2 представлена зависимость температур переходов от объемной доли ТАЦ, определенная методами ДТА (кривые 1–3, 5) и спектра мутности (кривые 4, 5'). Кривые 5 и 5' для одного образца, полученные различными методами, находятся в одном и том же температурном интервале. Это свидетельствует о достаточно хорошем соответствии значений температур фазового разделения, определенных обоими методами. Более плавный и растянутый ход кривой 5' связан со спецификой метода определения $T_{\Phi, p}$.

Совпадение температурных областей и критических концентраций, найденных методами ДТА и спектра мутности, позволяет в ряде случаев получать диаграмму состояния с использованием комплекса методов.

Как следует из рис. 2, система ТАЦ – нитрометан имеет верхнюю критическую температуру растворения (ВКТР). При уменьшении молекулярной массы в 4 раза ВКТР снижается на 3°.

Если учитывать лишь величину молекулярной массы образца, то кривая 4 должна располагаться ниже кривой 1. Однако незначительное

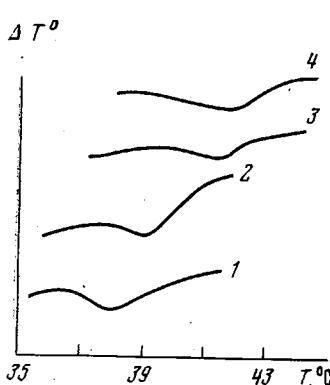


Рис. 1. Кривые ДТА для ТАЦ ($\bar{M}_n = 12,6 \cdot 10^4$) в нитрометане; концентрация, об. доли: 0,05 (1); 0,06 (2); 0,07 (3); 0,08 (4)

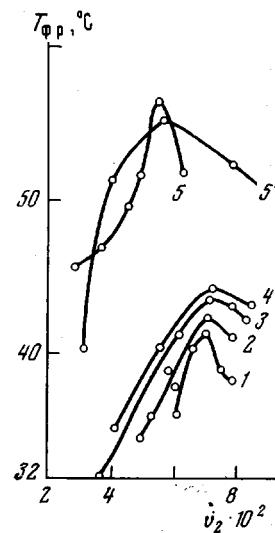


Рис. 2. Зависимость $T_{\phi,p}$ от объемной доли ТАЦ в нитрометане: 1–3, 5 получены методом ДТА, 4 и 5' – методом спектра мутности

уменьшение числа гидроксильных групп ухудшает растворимость полимера и приводит к смещению кривой 4 в более высокотемпературную область. Она располагается даже выше кривой образца 3, имеющего в 10 раз большую молекулярную массу, но более низкую степень замещения.

Как было показано ранее [8], повышение степени замещения способствует процессу студнеобразования в этой системе. Это естественно, если учесть, что нитрометан сольватирует преимущественно гидроксильные группы в ацетатах целлюлозы [11].

Для рассматриваемой системы по уравнению Флори [12] были рассчитаны θ -температура и некоторые термодинамические параметры смешения из графической зависимости $1/T_{kp} = f\left(x^{1/2} + \frac{1}{2}x^{-1}\right)$ (рис. 3). Параметр Ψ_1 , вычисляли из тангенса угла наклона прямой; энтальпийный множитель K_1 рассчитывали по формуле $K_1 = \frac{\theta\Psi_1}{T_{kp}}$, где T_{kp} – ВКТР полимера с наибольшей молекулярной массой.

Значения θ -температуры, энтальпийного K_1 и энтропийного Ψ_1 факторов приведены в таблице. При уменьшении содержания ацетильных групп значительно изменяется θ -температура. Из приведенных данных следует, что нитрометан является тем лучшим растворителем для АЦ, чем меньше содержание связанной уксусной кислоты, и при ее содержании порядка 56% нитрометан хорошо растворяет ацетат целлюлозы даже при комнатной температуре [8].

Рассматриваемые системы при комнатной температуре находятся ниже θ -температуры, в них должен происходить процесс разделения фаз, который не реализуется из-за высокой вязкости и заканчивается образованием студнеобразной структуры.

Подобное заключение можно сделать и на основании данных по зависимости параметра взаимодействия Флори — Хаггинса χ_1 от температуры

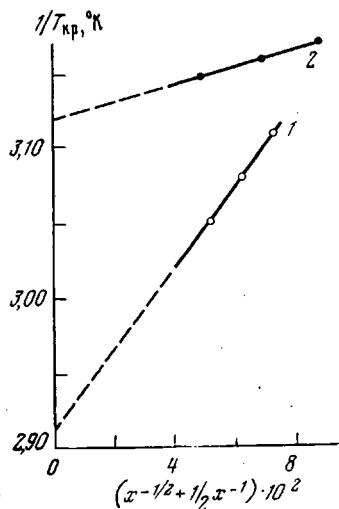


Рис. 3

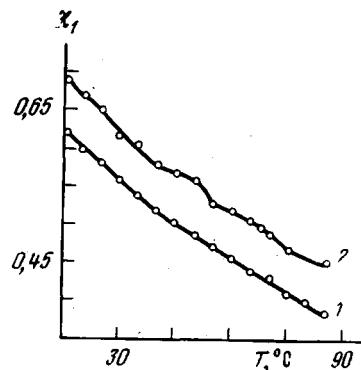


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $1/T_{kp}$ от степени полимеризации для системы ТАЦ — нитрометан при содержании связанной уксусной кислоты в полимере 62,2 (1) и 60,1% (2)

Рис. 4. Зависимость параметра χ_1 от температуры для образцов, содержащих 60 (1) и 62% (2) связанной уксусной кислоты

(рис. 4). Параметр взаимодействия рассчитывали по формуле [12]

$$\chi_1 = \frac{1}{2} + K_1 - \Psi_1$$

Как видно из рис. 4, при одних и тех же условиях разделение фаз в системе ацетат целлюлозы — нитрометан будет тем глубже, чем меньше гидроксильных групп содержит полимер.

Саратовский государственный
университет

Поступила в редакцию
12 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, 87.
2. A. Kagimoto, Y. Baba, R. Fujushiro, Makromolek. Chem., 154, 105, 1972.
3. M. Fukuda, Y. Baba, Mem. Osaka Inst. Technol., A15, 121, 1971.
4. В. М. Аверьянова, Н. И. Панина, Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по термодинамике органических соединений, Горький, 1976, стр. 87.
5. Н. И. Панина, В. М. Аверьянова, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., B17, 713, 1975.
6. В. И. Кленин, Труды молодых ученых, Саратов, 1965, стр. 160.
7. Г. Н. Тимофеева, В. М. Аверьянова, В. И. Кленин, Высокомолек. соед., B19, 7, 1977.
8. Г. Н. Тимофеева, А. С. Буняков, В. М. Аверьянова, Высокомолек. соед., B17, 685 1975.
9. Н. В. Вострилова, Т. Ф. Коротков, Х. У. Усманов, Сб. Структура и модификация хлопковой целлюлозы, ФАН, 1967, вып. 3, стр. 47.
10. Л. А. Тисоль, Р. Н. Уилер, Сб. Лакокрасочные покрытия, «Химия», 1968, 262.
11. A. S. Buntjakov, V. M. Averyanova, J. Polymer Sci., C 38, 109, 1972.
12. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953, p. 565.