

УДК 541.64:547.458.82:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ НИТРАТАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Головин В. А., Лотменцев Ю. М.

Проведены комплексные рентгенографические исследования структуры и термодинамики взаимодействия компонентов в нитратах целлюлозы, пластифицированных эфирами фталевой кислоты. Установлено, что особенностью термодинамики взаимодействия компонентов в изученных системах является сильное энергетическое взаимодействие, приводящее к уменьшению парциальной энтропии смешения. Найдена корреляция между термодинамическими параметрами взаимодействия компонентов и изменением структуры пластифицированных систем.

Как известно, целенаправленное воздействие на структуру полимерных материалов является одним из основных приемов модификации эксплуатационных свойств [1]. В случае пластифицированных полимерных композиций существенную роль в формировании их структуры оказывает количество пластификатора и его средство к полимеру. Однако экспериментальные исследования, посвященные влиянию средства на структуру пластифицированных полимеров, особенно в случае жесткоцепных структурно-неоднородных полимеров, какими являются нитраты целлюлозы (НЦ), в литературе практически отсутствуют.

В этой связи основной задачей данной работы явилось комплексное исследование структуры пластифицированных систем и определение термодинамических параметров взаимодействия компонентов с целью установления взаимосвязи между структурными и термодинамическими характеристиками пластифицированных систем на основе нитратов целлюлозы.

Объектами исследования явились пластифицированные эфирами фталевой кислоты нитраты целлюлозы с содержанием азота 11,95% и со средневязкостной молекулярной массой $M_v=750\ 00$. Пластификаторы (диметилфталат (ДМФ), диэтилфталат (ДЭФ), дибутилфталат (ДБФ) и диоктилфталат (ДОФ)) марки х. ч. дополнительно подвергали очистке перегонкой в вакууме. Методика получения пластифицированных композиций описана ранее [2].

Термодинамические параметры взаимодействия пластификаторов с НЦ рассчитывали на основании результатов измерения давления пара над пластификаторами и пластифицированными системами с помощью статического метода измерения давления пара [2] по известным уравнениям

$$\Delta\mu_1 = RT \ln p_1/p_1^0; \quad \Delta\bar{H}_1 = \frac{\partial \left(\frac{\Delta\mu_1}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}; \quad \Delta\bar{S}_1 = - \frac{\partial (\Delta\mu_1)}{\partial T},$$

где $\Delta\mu_1$, $\Delta\bar{H}_1$, $\Delta\bar{S}_1$ — химический потенциал, парциальная энтальпия и энтропия смешения пластификатора; p_1 и p_1^0 — давление пара над пластифицированной системой и индивидуальным пластификатором; T — температура; R — газовая постоянная.

Структурные исследования пластифицированных систем проводили на дифрактометре ДРОН-1. Использовалось излучение $\text{Cu K}\alpha$ с длиной волны $\lambda=0,1542$ нм. Межплоскостные расстояния рассчитывали по известному соотношению $2d \sin \theta = n\lambda$.

В качестве параметра, отражающего степень совершенства упорядоченных областей полимера, использовали отношение высоты дифракционных максимумов (I) к их полуширине $B_{0,5}$ [3]. Количественное сопоставление дифрактограмм пластифицированных систем обеспечивалось проведением исследований сериями в одинаковых условиях с обязательной съемкой эталона.

Результаты исследования термодинамического сродства эфиров фталевой кислоты к нитрату целлюлозы представлены на рис. 1, 2. Как следует из этих рисунков, в ряду исследованных пластификаторов сродство к НЦ уменьшается с увеличением длины углеводородного радикала. Можно утверждать, что при дальнейшем росте неполярного радикала сродство эфиров фталевой кислоты к НЦ будет и далее ухудшаться, о чем, в частности, можно судить по ограниченной совместимости с НЦ высших гомологов [4].

Как видно из данных рис. 2, в области концентрированных растворов характерно сильное энергетическое взаимодействие между НЦ и пластификаторами ($\Delta\bar{H}_1 < 0$) и, как следствие, уменьшение парциальной энтропии пластификатора ($\Delta\bar{S}_1 < 0$).

Наличие сильного энергетического взаимодействия между компонентами системы и уменьшение парциальной энтропии отмечается для ряда растворов НЦ [2, 5, 6] и согласуется с данными о сольватации и образовании сольватных слоев [7].

При увеличении концентрации пластификаторов наблюдается рост всех термодинамических функций, причем в области концентраций более 50–60 вес. % парциальная энтропия смещения становится положительной. В соответствии с известным уравнением Гиббса – Дюгема изменение парциальной энтропии полимера $\Delta\bar{S}_2$ связано с изменением $\Delta\bar{S}_1$ и мольными долями компонентов N_1 и N_2 следующим образом:

$$\Delta\bar{S}_2 = - \int \frac{N_1}{N_2} d(\Delta\bar{S}_1)$$

Анализ концентрационной зависимости, таким образом, позволяет сделать принципиальный вывод об изменении величины $\Delta\bar{S}_2$, которая в области концентрированных растворов должна уменьшаться с увеличением концентрации пластификатора. Напротив, в области высокого содержания пластификаторов, где величина $\Delta\bar{S}_1$ положительна, парциальная энтропия полимера должна возрастать с увеличением концентрации пластификатора. Учитывая, что энтропия является мерой упорядоченности, с точки зрения изменения структуры полимера при пластификации, проведенный анализ означает, что в концентрационной области от 30 до 50–60 вес. % пластификатора в пластифицированных НЦ должны преобладать процессы упорядочения полимерных цепей, тогда как при большем содержании – процессы разупорядочения.

Результаты рентгенографического исследования структуры пластифицированных систем представлены на рис. 3 в виде серий дифрактограмм, которые для удобства анализа смещены друг относительно друга по оси интенсивности.

Дифрактограмма исходного коллоксилина (кривая 1) характеризуется наличием двух достаточно размытых дифракционных максимумов в области углов $2\theta_1 = 0,366$ рад и $2\theta_2 = 0,227$ рад. По аналогии с высокозамещенными НЦ указанные дифракционные максимумы также объясняются дифракцией от плоскостей (θ_1) и граней (θ_2) пиранозных звеньев, расположенных в упорядоченных областях полимера [8–10].

Введение пластификатора, как видно из представленных серий дифрактограмм, приводит к существенным изменениям структуры полимера, а именно к разрушению исходной упорядоченности полимера и к формированию новой упорядоченной структуры пластифицированной композиции. Проявлением первого процесса является наблюдаемое во всех пластифицированных системах уменьшение интенсивности и полное вырождение

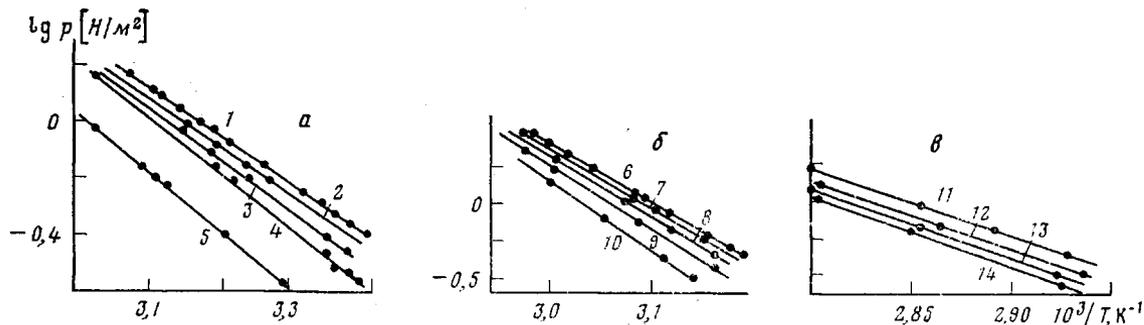


Рис. 1. Зависимость логарифма давления пара пластификаторов от обратной температуры над НЦ пластифицированным ДМФ (а), ДЭФ (б) и ДБФ (в). Содержание пластификатора в образцах, вес. %: 1, 6, 11 - 100; 2 - 70; 3, 7 - 60; 4, 8 - 50; 5, 9 - 40; 10 - 30; 12 - 44; 13 - 33; 14 - 25

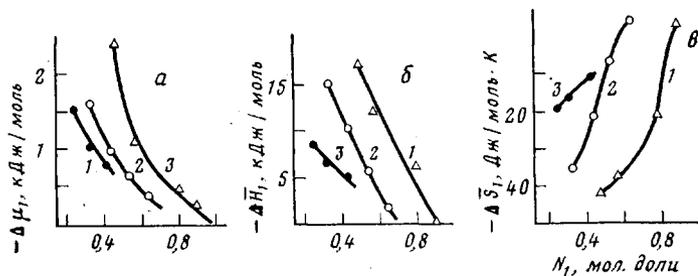


Рис. 2. Зависимость химического потенциала (а), потенциальной энтальпии (б) и энтропии пластификатора (в) от содержания пластификатора в системе при 323 К: 1 - ДМФ, 2 - ДЭФ, 3 - ДБФ

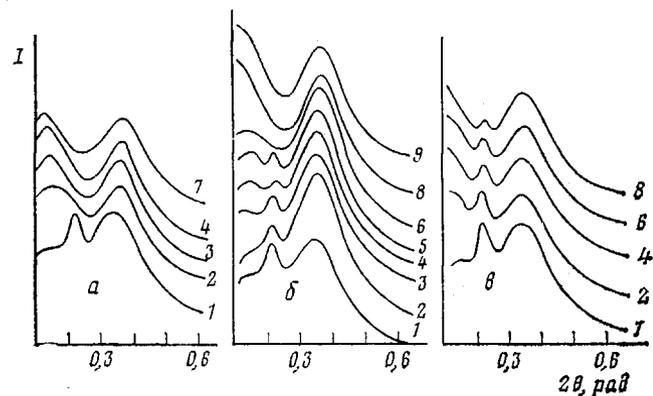


Рис. 3. Дифрактограммы системы НЦ - ДЭФ (а), НЦ - ДБФ (б) и НЦ - ДОФ (в). Содержание пластификатора, вес. %: 1 - 0, 2 - 20, 3 - 25, 4 - 30, 5 - 35, 6 - 40, 7 - 50, 8 - 60, 9 - 70

**Изменение межплоскостных расстояний и упорядоченности в системах
НЦ – пластификатор**

Система	$\omega_1, \%$	$\frac{\pi}{v_{уд}} \cdot 10^3, \text{ м}^2/\text{моль}$	$d_1 \cdot 10, \text{ нм}$	$s_1, \text{ отн. ед}$	$d_2 \cdot 10, \text{ нм}$	$s_2, \text{ отн. ед}$	$d_3 \cdot 10, \text{ нм}$	$I_3, \text{ отн. ед}$
НЦ	0	—	4,38	1,2	6,90	3,3	—	—
НЦ – ДОФ	20	396	4,50	1,1	7,00	3,3	>14,0	—
	30	396	4,50	1,3	7,00	3,1	>14,0	—
	40	396	4,50	1,4	7,00	2,4	>14,0	—
	60	396	4,50	1,4	7,00	1,8	>14,0	—
НЦ – ДБФ	20	259	4,30	1,5	7,00	2,2	12,3	0,9
	25	259	—	1,9	7,00	2,0	12,8	1,0
	35	259	4,24	2,0	7,00	1,8	13,4	1,1
	40	259	—	2,1	—	—	>14,0	1,4
	50	259	4,22	2,0	—	—	>14,0	1,5
	60	259	—	2,0	—	—	>14,0	1,9
	70	259	4,25	2,0	—	—	>14,0	1,7
НЦ – ДЭФ	20	198	4,27	1,3	—	—	10,0	1,4
	25	198	4,22	1,6	—	—	10,3	1,5
	30	198	4,17	1,8	—	—	10,7	1,6
	50	198	4,16	1,5	—	—	12,7	1,3

Примечание. $I_3, (B_{0,5})_3, s_2 = I/B_{0,5}$ — интенсивность, полуширина и безразмерный параметр формы дифракционных максимумов, соответствующих межплоскостным расстояниям d_k .

дифракционного максимума ($2\theta_2 = 0,238$ рад), обусловленного исходной упорядоченностью граней пиранозных звеньев НЦ. Этот процесс существенным образом зависит от активности пластификатора. Для наиболее активного пластификатора (ДЭФ) полное разрушение исходной упорядоченности граней пиранозных звеньев НЦ наблюдается при концентрации пластификатора <20 вес.%. С уменьшением активности пластификатора концентрация, при которой происходит вырождение указанного дифракционного максимума, увеличивается и в случае ДБФ составляет ~40%. При пластификации наименее активным из исследованных пластификаторов (ДОФ) максимум полностью не исчезает во всем концентрационном диапазоне, хотя с увеличением концентрации наблюдается непрерывное уменьшение интенсивности и увеличение диффузности.

Одновременно с процессом разупорядочения в НЦ происходят структурные превращения, позволяющие говорить об образовании новой упорядоченной структуры. В первую очередь об этом свидетельствует появление на дифрактограммах нового дифракционного максимума в области малых углов дифракции ($2\theta < 0,14$ рад). Новая упорядоченная структура характеризуется большими (по сравнению с исходной) межмолекулярными расстояниями (таблица), что может быть связано с включением молекул пластификатора в образующуюся упорядоченную структуру. В пользу такого объяснения говорит и то, что величина периода тем больше, чем больше мольный объем пластификатора. Следует также отметить зависимость параметров новой упорядоченной структуры от содержания пластификатора, что свидетельствует о большой изменчивости образующихся структур. Отмеченные обстоятельства с учетом результатов, свидетельствующих о разрушении исходных упорядоченных областей НЦ, позволяют заключить, что в процессе пластификации пластификатор проникает в исходные упорядоченные области полимера, приводя к их принципиальной перестройке.

Однако этот механизм, по-видимому, не является единственной причиной образования в системе новой упорядоченной структуры. В пользу этого говорят следующие факты. В системе НЦ – ДЭФ интенсивность малоуглового дифракционного максимума возрастает вплоть до $\omega_1 = 0,5$,

хотя, как отмечалось, уже при содержании ДЭФ 20% исходная упорядоченность граней пиранозных звеньев НЦ оказывается полностью разрушенной. Аналогичные изменения наблюдаются и в системе НЦ — ДБФ при концентрации более 40% ДБФ. Как показывает анализ рентгенограмм системы НЦ — ДОФ, процессы упорядочения протекают и в том случае, когда пластификатор не вызывает заметного разрушения исходных упорядоченных областей НЦ ($\omega_1 < 0,3$). Это позволяет утверждать, что возникновение новой упорядоченной структуры в пластифицированных НЦ связано не только с перестройкой исходных упорядоченных областей, но также затрагивает и часть первоначально неупорядоченных цепей полимера.

Анализ относительного параметра упорядоченности s_i и интенсивности дифракционных максимумов свидетельствует о том, что рост упорядоченности полимерных цепей наблюдается в концентрационном диапазоне от 20 до 50—60% пластификатора. При дальнейшем разбавлении системы ее упорядоченность уменьшается. Результаты структурных исследований, следовательно, находятся в согласии с выводами об изменении упорядоченности полимерных цепей, сделанными на основании результатов изучения термодинамики взаимодействия компонентов.

Таким образом, при пластификации структурно-неоднородных жесткоцепных полимеров, типичным представителем которых является НЦ, сходство и термодинамические особенности взаимодействия пластификатора с полимером, во-первых, определяют глубину и концентрационную зависимость процесса разрушения исходной упорядоченной структуры полимера и, во-вторых, — протекание процесса образования новой упорядоченной структуры и его зависимость от концентрации пластификатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карачун В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. 2-е изд. М.: Химия, 1967.
2. Головин В. А., Лотменцев Ю. М., Шнейерсон Р. И. Исследование совместимости тринитрата глицерина с нитратом целлюлозы статическим методом измерения давления пара. — Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2351.
3. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.
4. Тинниус К. Пластификаторы. М.—Л.: Химия, 1964, с. 741, с. 776.
5. Moore W. R., Shuttleworth R. Thermodynamic Properties of Solutions of Cellulose Acetat and Cellulose Nitrate.—J. Polymer Sci., A, 1963, v. 1, № 2, p. 733.
6. Takenaka H. The interaction Parameter for Solution of Nitrocellulose in Acetone.—J. Polymer. Sci., 1957, v. 24, p. 321.
7. Moore W. R., Tidswell B. H. Adiabatic Compressibilities of Polymer Solutions. Part I. Dilute solutions of Cellulose Nitrate.—Macromolec. Chem., 1965, v. 81, № 1, p. 1.
8. Miles F. D. Cellulose Nitrate. London.: Oliver and Boyd, 1955, p. 243.
9. Peiser H. R., Rooksby H. P., Wilson A. C. X-ray Diffraction of Polycrystalline Materials. London.: Oliver and Boyd, 1955.
10. Moore W. R. Concentrated Solutions.—In: Cellulose and Cellulose Derivatives. Part IV. New York.: Wiley — Interscience, 1971, p. 519.

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

Поступила в редакцию
31.III.1980

STUDY OF STRUCTURE AND THERMODYNAMIC PARAMETERS OF INTERACTION OF COMPONENTS IN PLASTICIZED CELLULOSE NITRATES

Golovtn V. A., Lotmentsev Yu. M.

Summary

The complex X-ray study of structure and thermodynamics of an interaction of components in cellulose nitrates plasticized by phthalic esters has been accomplished. The strong energetic interaction resulting in decreasing of partial entropy of mixing as a feature of thermodynamics of components interaction in these systems was found. The correlation between thermodynamic parameters of interaction and the change of the structure of plasticized systems was established.