

УДК 541.64:536.4:547.458.82

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ И ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СМЕСЕЙ НИТРАТА  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДИБУТИЛФТАЛАТОМ**

**Рабинович И. Б., Хлюстова Т. Б., Мочалов А. Н.**

Измерена теплоемкость (4–370 К) смесей нитрата целлюлозы с дигидрофталатом, а также энталпия смешения компонентов во всей области составов при 298 К. Рассчитаны изотермы энталпии, энтропии и энергии Гиббса смешения в зависимости от состава. Вычислены изменение химического потенциала эфира при смешении и его растворимость. Энталпия смешения отрицательна, а энтропия положительна.

Ввиду широкого применения смесей нитрата целлюлозы (НЦ) с дигидрофталатом (ДБФ) их изучают давно [1–4]. Однако в литературе до сих пор нет однозначных данных о некоторых важнейших характеристиках этих смесей, в частности о растворимости ДБФ в полимере, о влиянии пластификатора на физические переходы НЦ и др.

В связи с этим в данной работе калориметрическим методом в области 4–370 К изучена температурная зависимость теплоемкости  $C_p^\circ$  и проведен ДТА образцов системы НЦ – ДБФ с содержанием пластификатора от 0 до 100 %. Кроме того, калориметрически определена энталпия смешения компонентов той же системы во всей области составов при 298 К. Полученные результаты позволили вычислить термодинамические характеристики процесса смешения, в том числе растворимость пластификатора в полимере, выявить концентрационную зависимость температуры стекловления системы и другие ее особенности.

Изученный образец НЦ содержал 11,9 вес.% азота. Его ММ, определенная по вязкости ацетоновых растворов, составляла  $7,3 \cdot 10^4$ . ДБФ квалификации ч. дополнительно очищали по методике, описанной в работе [5], фракционировали в колонке при 1,33 кПа и отбирали фракцию, кипевшую при 479 К. При 298 К она имела плотность  $1047 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$  и  $n_D = 1,4900$  [6]. По данным элементного анализа найдено, вес.%: С 78,03; Н 8,98; по формуле вычислено: С 78,01; Н 9,00. Смеси НЦ с ДБФ готовили по двухстадийной методике [7].

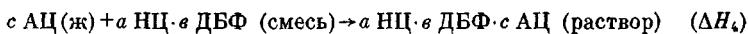
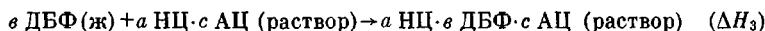
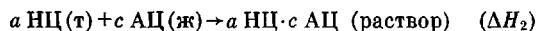
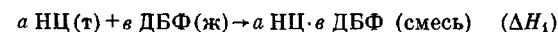
Во всей работе теплоемкость и термодинамические характеристики процесса смешения рассчитывали на моль смеси. Его массу  $M_{\text{см}}$  определяли по формуле

$$M_{\text{см}} = \frac{100}{g_1/M_1 + g_2/M_2},$$

где  $g_1$  и  $g_2$  – вес.% НЦ и ДБФ в смеси;  $M_1$  – вес повторяющегося звена НЦ, содержащего 11,9 вес.% азота;  $M_2$  – мольный вес ДБФ. Содержание ДБФ в смеси (в мол.%) рассчитывали по формуле

$$[\text{ДБФ}] = \frac{g_2/M_2}{g_1/M_1 + g_2/M_2} \cdot 100$$

Теплоемкость измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре [8] с погрешностью 0,3–0,5 %. ДТА проводили в установке, конструкция которой и методика работы описаны в работе [9]. Энталпия смешения НЦ с ДБФ  $\Delta H_{\text{см}}^\circ$  при 298 К вычислена авторами в работе [10] на основе закона Гесса по энталпиям следующего цикла процессов (АЦ – ацетон):



$$\Delta H_{\text{см}}^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4$$

Здесь  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – стехиометрические коэффициенты.

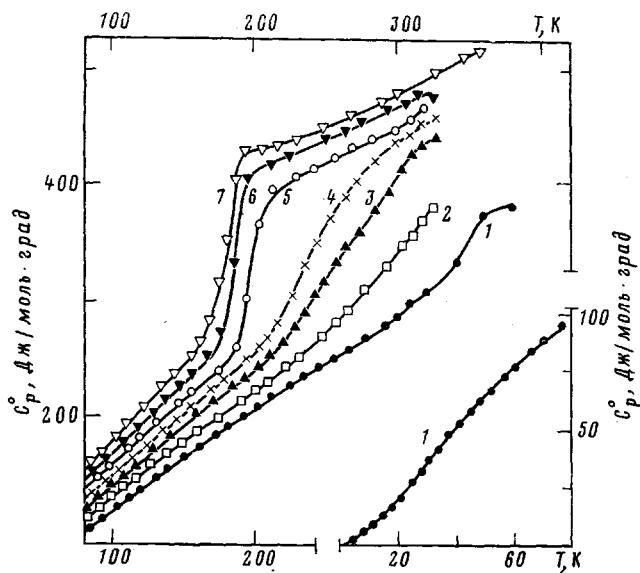


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости смесей НЦ с ДБФ при содержании 0 (1); 16,2 (2); 32,0 (3); 42,5 (4); 60,9 (5); 78,8 (6) и 100 мол.% ДБФ (7)

Величины  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$ ,  $\Delta H_4$  определены экспериментально в микрокалориметре ДАК-1-1. Полученные усредненные значения  $\Delta H_{\text{см}}$  приведены ниже, погрешность их  $\pm 3\%$ .

[ДБФ], мол. %	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$-\Delta H_{\text{см}}$ , кДж/моль	1,23	2,15	2,89	3,55	4,04	4,36	4,30	3,38	1,67

Ранее энталпия смешения ДБФ с НЦ во всей области состава при 298 К была измерена в работе [11]. При малом и большом содержании ДБФ в смеси результаты [11] и данной работы согласуются удовлетворительно. Однако в области 15–60 вес. % ДБФ различие соответствующих данных достигает 40 %. В работе [12] приведено значение энталпии смешения 0,5 вес. % НЦ с ДБФ при 298 К, которая сильно отличается от соответствующего результата данной работы и работы [11]. Поскольку в нашей работе применена прецизионная калориметрическая аппаратура, в дальнейших расчетах пользовались ее результатами.

Теплоемкость и стеклование чистого ДБФ ранее изучены в работе [13]. Экспериментальные значения теплоемкости и термодинамические функции НЦ в области 4–370 К приведены на рис. 1 (кривая 1) и в таблице. До 300 К теплоемкость изменяется с температурой плавно. В интервале

#### Теплоемкость и термодинамические функции НЦ с содержанием 11,9 вес. % азота \*

T, K	$C_p^{\circ}$	$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$	$-[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(0)]$
	Дж/(моль·град)		кДж/моль	
10	7,250	4,117	0,0270	0,0142
50	65,36	49,53	1,464	1,013
100	118,3	112,2	6,134	5,088
150	164,3	169,0	13,22	12,14
200	206,9	222,2	22,51	21,93
250	246,8	272,2	33,86	34,31
298,15	279,6	318,9	46,52	48,52
320	304,6	339,6	52,91	55,77
340	338,0	359,4	59,33	62,75
370	379,0	389,6	70,18	73,98

\*  $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$ ,  $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$  и  $G^{\circ}(T) - G^{\circ}(0)$  — соответственно энтропия, энталпия и энергия Гиббса, за вычетом значений этих функций при абсолютном нуле. Надстрочный индекс «°» означает отнесение данной величины к стандартному термодинамическому давлению 101,325 кПа.

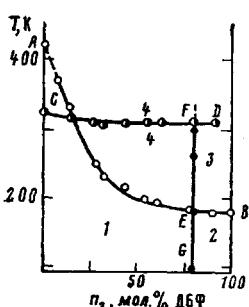


Рис. 2

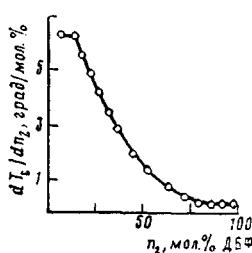


Рис. 3

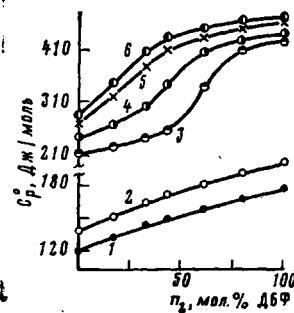


Рис. 4

Рис. 2. Диаграмма физических состояний системы НЦ - ДБФ

Рис. 3. Концентрационная зависимость производной температуры стеклования системы по содержанию пластификатора

Рис. 4. Изотермы концентрационной зависимости теплоемкости системы НЦ - ДБФ при 100 (1), 120 (2), 200 (3), 240 (4), 280 (5) и 300 К (6)

300–370 К наблюдается резкий подъем теплоемкости. Соответствующий этому подъему переход в НЦ был обнаружен рядом исследователей [14–17] различными методами и назван  $\beta$ -переходом [14, 17]. По излому графика температурной зависимости энтропии НЦ в области этого перехода, по данным авторов, его температура 324 К. По данным работ [14–17], температура указанного перехода лежит в интервале 318–328 К. Понижение теплоемкости выше 370 К обусловлено, по-видимому, начинаящейся деструкцией полимера.

Для смесей НЦ с ДБФ при любом содержании пластификатора на графиках  $C_p^o = f(T)$  в области 80–300 К проявлялся только один физический переход — расстекловывание системы, причем с увеличением содержания жидкого компонента в смесях температура стеклования  $T_c$  понижается, а скачок теплоемкости  $\Delta C_p^o$  при расстекловывании увеличивается. Первые 30 мол. % ДБФ вызывают резкое понижение  $T_c$ , а с последующим ростом содержания ДБФ величина  $T_c$  понижается слабее, приближаясь к температуре стеклования индивидуального ДБФ. Как было показано в ряде работ [18–21], понижение  $T_c$  полимера при введении в него пластификатора имеет место только до достижения концентрации последнего, равной его растворимости. Однако по сравнительно плавной кривой  $T_c = f(n_2)$ , (рис. 2, кривая AB) трудно оценить эту концентрацию. Поэтому растворимость пластификатора оценили по графику концентрационной зависимости производной  $T_c$  по концентрации ДБФ.

Как видно из рис. 3, соответствующий график имеет излом около 77 мол. % ДБФ, после которого производная приблизительно постоянна и мала. Ввиду этого в качестве предварительной оценки допустили, что  $77 \pm 3$  мол. % ДБФ — это и есть его растворимость в НЦ около 180 К. Следовательно, при большем содержании ДБФ смеси его с НЦ гетерогенны и представляют собой двухфазный студень, образуемый насыщенным раствором ДБФ в НЦ с избытком пластификатора над его растворимостью. Такой студень имеет одну температуру стеклования, промежуточную между  $T_c$  его фаз (раствора и ДБФ).

По полученным значениям теплоемкости изученных смесей НЦ — ДБФ в стеклообразном и высокоэластическом состояниях построены изотермы концентрационной зависимости теплоемкости системы. Как видно из рис. 4, ниже 200 К, когда оба исходных компонента и их смеси стеклообразны, наблюдается небольшое положительное отклонение теплоемкости смесей от соответствующих аддитивных величин, обусловленное небольшим ослаблением межцепочечного взаимодействия в полимере вследствие сольватации функциональных групп макроцепей.

В области 200–240 К указанные изотермы имеют S-образный вид. На них проявляется концентрационная область стеклования, т. е. область со-

става, в которой происходит расстекловывание смесей при заданной температуре. При 280 и 300 К – температурах, при которых исходный НЦ – стеклообразный, а ДБФ – жидкий, все смеси являются высокоэластичными, и изотермы концентрационной зависимости теплоемкости сильно выпуклы относительно оси абсцисс. Этому соответствует сильное ослабление межцепного взаимодействия в полимере вследствие сольватации макромолекулярных цепей.

Кроме стеклования на кривых  $C_p^\circ=f(T)$  всех образцов смесей НЦ – ДБФ (рис. 1, кривые 2–6) в области 300–320 К проявился релаксационный переход, соответствующий  $\beta$ -переходу в чистом НЦ около 324 К (рис. 1, кривая 1). Для увеличения информации о концентрационной зависимости температуры этого перехода в смесях НЦ – ДБФ проведен ДТА ряда их образцов. Как видно из рис. 2 (кривая CD), наблюдается очень малое уменьшение температуры  $\beta$ -перехода с ростом содержания ДБФ в системе до  $\sim 30$  мол. %. Путем численного интегрирования функций  $C_p^\circ=f(T)$  и  $C_p^\circ=f(\ln T)$  на ЭВМ для всех изученных образцов вычислили их энталпию и энтропию в зависимости от температуры в расчете на 1 моль смеси, за вычетом значений этих функций при  $T=0$  К. При этом теплоемкость смесей НЦ с ДБФ экстраполировали от 80 до 0 К по методу Келли – Паркса – Хаффмана [22]. Энталпию смешения  $\Delta H_{cm}^\circ(T)$  в расчете на 1 моль смеси в зависимости от температуры рассчитывали по формуле Кирхгоффа, используя экспериментальные данные  $\Delta H_{cm}^\circ(298)$  и рассчитанные значения  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  для НЦ, ДБФ и их смесей.

Энтропию смешения  $\Delta S_{cm}^\circ$  в расчете на моль смеси вычисляли по следующей формуле  $\Delta S_{cm}^\circ(T) = S_{смеси}^\circ(T) - N_1 S_1^\circ(T) - N_2 S_2^\circ(T)$ , где  $N_1$  и  $N_2$  – мольные доли полимера и пластификатора, а  $S_1^\circ$  и  $S_2^\circ$  – мольные энтропии НЦ и ДБФ соответственно, причем все величины энтропии взяты без учета их значений при  $T=0$  К. Однако так как величина  $S^\circ(0)$ , свойственная веществам в стеклообразном состоянии и имеющая в основном конфигурационный характер, мала, по сравнению с их энтропией при 200–300 К, то, надо полагать, величина  $\Delta S_{cm}^\circ(0)$  мала по сравнению с  $\Delta S_{cm}^\circ$  в области 200–300 К. Кроме того, можно считать, что слагаемые величины  $\Delta S_{cm}^\circ(0)$ , обусловленное сольватацией пластификатором функциональных групп полимера (в стеклообразном состоянии), отрицательно и, следовательно, до некоторой степени компенсируется положительным слагаемым той же величины – статистической энтропией смешения молекул разных видов.

Энергию Гиббса процесса смешения, отнесенную к молю смеси, вычисляли по уравнению Гиббса – Гельмгольца

$$\Delta G_{cm}^\circ(T) = \Delta H_{cm}^\circ(T) - T \Delta S_{cm}^\circ(T)$$

Изменение химического потенциала ДБФ при смешении НЦ в зависимости от состава рассчитывали по формуле

$$\Delta \mu_2^\circ(T) = \left[ \frac{\partial (\Delta G_{cm}^{*^\circ}(T))}{\partial n_2'} \right]_{n_1=1, p, T}$$

где  $\Delta G_{cm}^{*^\circ} = \Delta G_{cm}^\circ/n_1$  – энергия Гиббса смешения в расчете на моль полимера;  $n_1=1$  – один моль НЦ;  $n_2'=n_2/n_1$  – число молей ДБФ, приходящееся на моль НЦ. Концентрация пластификатора, при которой  $\Delta \mu_2^\circ=0$ , отвечает пределу растворимости его в полимере при данной температуре (равновесию фаз раствор – пластификатор). Погрешность определения растворимости жидкостей в полимерах изложенным методом составляет  $\pm 5$  вес. % <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Это следует из сравнения результатов, полученных указанным методом, с данными практически непосредственного калориметрического определения количества нерастворившейся жидкости в образце полимера в случаях кристаллизующихся жидкостей [7, 21, 23, 24]. Расчет растворимости пластификаторов в полимерах по измерениям давления пара связан с гораздо большей погрешностью вследствие большой погрешности измерения весьма малых давлений пара жидкости над раствором в полимере, трудности достижения равновесных значений, большой погрешности расчета активности полимера в стеклообразном или высокоэластическом растворе по активности пластификатора.

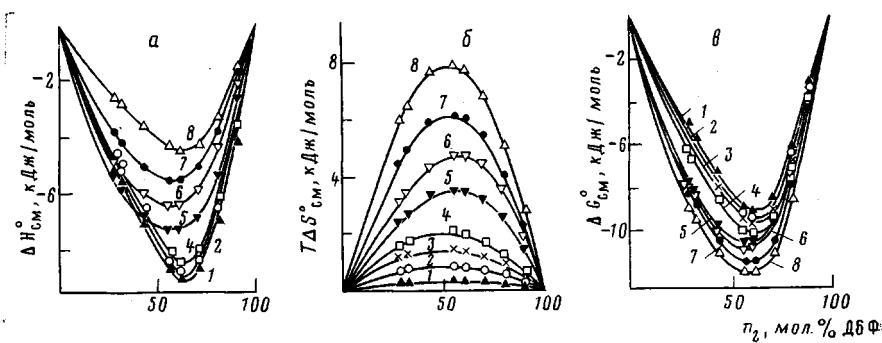


Рис. 5. Изотермы энталпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса смешения (с) НЦ с ДБФ при 50 (1), 100 (2), 140 (3), 180 (4), 240 (5), 260 (6), 280 (7) и 300 К (8)

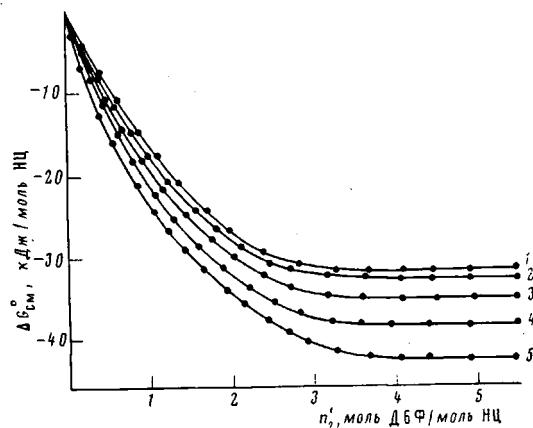


Рис. 6. Изотермы энергии Гиббса смешения НЦ с ДБФ в расчете на 1 моль полимера при 50 (1), 100 (2), 180 (3), 260 (4) и 300 К (5)

Изотермы<sup>2</sup> термодинамических функций смешения НЦ с ДБФ в расчете на моль смеси представлены на рис. 5.

Энталпия смешения этих веществ (рис. 5, а) отрицательна во всем изученном интервале температур, причем с увеличением температуры экзотермичность процесса уменьшается. Энтропия смешения НЦ с ДБФ во всей изученной области температур положительна и с ростом температуры сильно возрастает (рис. 5, б). При этом в той области температур, где оба исходных компонента и их смеси стеклообразны, энталпия по абсолютной величине преобладает над  $|T\Delta S_{cm}^{\circ}|$ , а в области температур и концентраций, при которых смеси находятся в высокоэластическом состоянии, преобладает энтропийное слагаемое энергии Гиббса. При 50–140 К максимальная величина  $T\Delta S_{cm}^{\circ}$  составляет 0,2–1,4 кДж·моль<sup>-1</sup>, а в интервале 240–300 К она равна 3,5–7,5 кДж·моль<sup>-1</sup>. Семейство изотерм изменения функции Гиббса системы НЦ – ДБФ при смешении компонентов в расчете на моль полимера  $\Delta G_{cm}^{\circ}=f(n_2')$  показано на рис. 6. Как видно, это кривые с насыщением. Очевидно, концентрация, при которой  $\Delta G_{cm}^{\circ}$  становится постоянной, соответствует пределу растворимости пластификатора в полимере, так как прибавление следующих порций жидкого компонента больше не вызывает изменения энергии Гиббса. Влияние образования двухфазного студня раствора ДБФ в НЦ и жидкого ДБФ на величину  $\Delta G_{cm}^{\circ}$ , вероятно, находится в пределах погрешности ее определения (~5%).

<sup>2</sup> В расчетах концентрационной зависимости функций использованы как непосредственно измеренные значения теплоемкости, так и некоторые данные, взятые из изотерм теплоемкости.

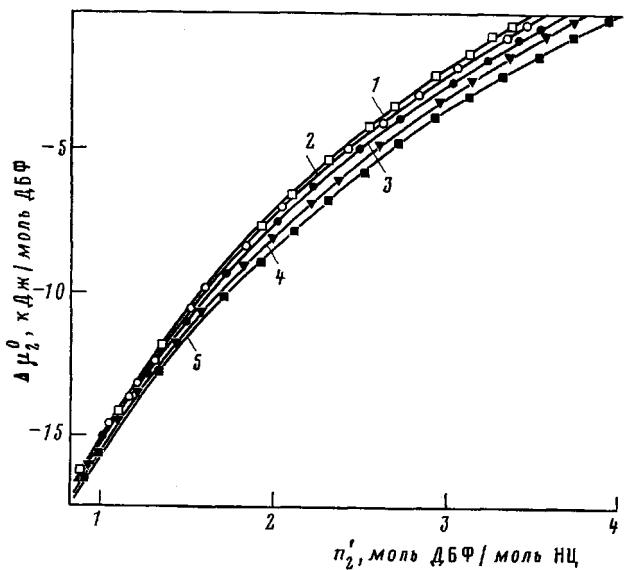


Рис. 7. Изотермы изменения химического потенциала ДБФ при растворении в НЦ при 50 (1), 100 (2), 180 (3), 260 (4) и 300 К (5)

Изотермы изменения химического потенциала ДБФ представлены на рис. 7, где  $\Delta\mu_2^\circ = \mu_2^\circ - \mu_{2,0}^\circ$  а  $\mu_2^\circ$  и  $\mu_{2,0}^\circ$  — химические потенциалы ДБФ в растворе и в индивидуальном пластификаторе при одной и той же температуре соответственно. Величина  $\Delta\mu_2^\circ$  отрицательна. Она убывает по модулю с ростом концентрации ДБФ и становится равной нулю при тех же концентрациях, при которых  $\Delta G_{cm}^{\circ,*}$  становится постоянной величиной, но на графиках  $\Delta\mu_2^\circ = f(n_2')$  величина концентрации насыщенного раствора проявляется более четко.

По данным рис. 7, растворимость ДБФ в НЦ с образованием стеклообразного или высокоэластичного раствора с увеличением температуры от 50 до 300 К увеличивается от 77 до 80 мол. % (от 78 до 81 вес. %), следовательно, ее зависимость от температуры находится в пределах погрешности расчета.

Важно отметить, что значение растворимости ДБФ в НЦ, полученное изложенным расчетным путем (методом термодинамических потенциалов) для 180 К, в пределах указанной погрешности совпадает с величиной растворимости при той же температуре, определенной по концентрационной зависимости производной температуры стеклования по концентрации. Это соответствует заключению, что растворение (молекулярное распределение) жидкости в стеклообразном полимере обязательно связано с сольватацией ее молекулами функциональных групп макроцепей, ибо именно такая сольватация обусловливает ослабление межцепного взаимодействия и приводит к понижению  $T_c$ . Система НЦ — ДБФ, которой свойственна сравнительно большая отрицательная энталпия сольватации и значительная положительная энтропия смешения компонентов, является одним из наиболее характерных примеров, подтверждающих указанное заключение<sup>3</sup>. По результатам данной работы построена диаграмма физических состояний системы НЦ — ДБФ (рис. 2).

На диаграмме кривая  $AE$  является границей между двумя физическими состояниями растворов ДБФ в НЦ — стеклообразным и высокоэластичным (области 1 и 4). Области 2 и 3 — двухфазные студни стеклообразного (или соответственно высокоэластичного) раствора ДБФ в НЦ

<sup>3</sup> Среди ряда систем полимер — пластификатор, изученных авторами и их сотрудниками, не было случая с положительной энталпией смешения. Однако были системы с энтропией смешения, имевшей разные знаки в разных областях концентраций и температуры, а также с отрицательной величиной  $\Delta S_{cm}^\circ$  во всей области концентрации при изученных температурах до 300 К (уменьшение энтропии вследствие образования сольватов преобладало над увеличением ее в результате ослабления межцепного взаимодействия).

и стеклообразного (или соответственно жидкого) ДБФ. Линия *FEG* – граница между растворами и двухфазными студнями. Отрезок ее *FE* – граница существующих фаз раствор – пластификатор. Однако только на границе *FE* имеет место термодинамическое равновесие между высокоэластическим раствором и фазой жидкого ДБФ (или сильно разбавленного раствора НЦ в ДБФ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Schmider K., Wolf K. *Kolloid-Z.*, 1952, B. 127, N. 2–3, S. 65.
2. Козлов П. В., Тимофеева В. Г., Каргин В. А. Докл. АН СССР, 1962, т. 148, № 4, с. 886.
3. Тимофеева В. Г., Козлов П. В. В кн.: Целлюлоза и ее производные. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 167.
4. Бакаев А. С., Ульянов В. П., Шнеерсон Р. Н., Папков С. П. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М.: МХТИ, 1970, вып. 66, с. 219.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 520.
6. Тиниус К. Пластификаторы. М.–Л.: Химия, 1964, с. 915.
7. Рабинович И. Б., Зарудаева С. С., Мочалов А. Н., Лукьянова Н. В., Пегова Е. Б., Хлюстова Т. Б., Урьяш В. Ф. Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1974, вып. 1, с. 118.
8. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
9. Урьяш В. Ф., Мочалов А. Н., Покровский В. А. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1978, вып. 7, с. 88.
10. Мочалов А. Н., Хлюстова Т. Б., Урьяш В. Ф., Новоселова Н. В. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. конф. по калорим. и хим. термодинамике. Иваново: Ивановский хим.-технол. ин-т, 1979, с. 112.
11. Гальперин Д. И., Мосеев Л. М. Коллоид. журн., 1957, т. 19, вып. 2, с. 167.
12. Липатов С. М., Меерсон С. И. Коллоид. журн., 1950, т. 12, № 2, с. 122.
13. Мартыненко Л. Я. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1971. 178 с.
14. Nakatira K., Ooakawa T. Chem. High Polymers Japan, 1957, v. 14, № 150, p. 544.
15. Fujimoto T., Inoue Y. Chem. High Polymers Japan, 1960, v. 17, № 183, p. 463.
16. Ueberreiter K. Z. Phys. Chem. B, 1941, B. 48, N. 3, S. 197.
17. Sakata H., Komatsu N. Sen-i gakkaishi, 1963, v. 19, № 5, p. 337.
18. Рабинович И. Б., Мочалов А. Н. В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по термодинамике орган. соед. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, с. 66.
19. Рабинович И. Б., Мартыненко Л. Я., Овчинников Ю. В. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 9, с. 696.
20. Рабинович И. Б., Мартыненко Л. Я., Шейман М. С. Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1972, вып. 2, с. 98.
21. Рабинович И. Б., Мочалов А. Н., Зарудаева С. С., Хлюстова Т. Б., Кузнецов Г. А., Малинин Л. Н., Фридман О. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 12, с. 888.
22. Kelley K. K., Parks G. S., Huffman H. M. J. Phys. Chem., 1929, v. 33, № 11, p. 1802.
23. Хлюстова Т. Б., Мочалов А. Н., Кокурина Н. Ю. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1982, с. 77.
24. Мочалов А. Н., Хлюстова Т. Б., Кирьянов К. В., Кокурина Н. Ю. В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1982, с. 121.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
9.VII.1983

#### CALORIMETRIC DETERMINATION OF THERMOCHEMICAL PROPERTIES AND PHASE DIAGRAM OF CELLULOSE NITRATE – DIBUTYLPHthalATE MIXTURES

*Rabinovich I. B., Khlyustova T. B., Mochalov A. N.*

#### Summary

The heat capacity of cellulose nitrate – dibutylphthalate mixtures has been measured in the 4–370 K range, as well as enthalpy of mixing of components in all the range of compositions at 298 K. Isotherms of enthalpy, entropy and Gibbs energy of mixing were calculated as functions of composition. The change of chemical potential of ester at mixing and its solubility were found. Enthalpy of mixing is negative while entropy is positive.