

УДК 541.64:547.458.82:536.7

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСЕЙ  
НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ТРИАЦЕТИНОМ  
И ТЕРМОДИНАМИКА ИХ СМЕШЕНИЯ**

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

По калориметрическим данным о температурной зависимости теплоемкости компонентов и ряда их смесей, а также интегральной энтальпии смешения рассчитаны энтропия, энтальпия и энергия Гиббса процессов смешения нитрата целлюлозы с пластификатором — триацетином в зависимости от их соотношения и температуры. По концентрационной зависимости изменения химического потенциала пластификатора и калориметрического определения количества пластификатора в смесях в виде самостоятельной фазы определена совместимость компонентов.

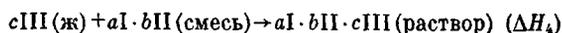
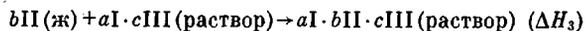
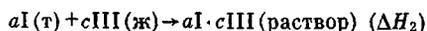
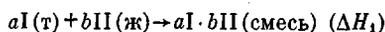
Настоящая работа посвящена исследованию термодинамических свойств смесей нитрата целлюлозы (I) с пластификатором — триацетином (II).

Образцы полимера I содержали 11,9 вес. % азота и имели  $M_v = 73 \cdot 10^3$ . Триацетин марки ч. фракционировали на колонке при давлении 5,33 кПа и отбирали фракцию, кипящую при 445 К. При 293 К эта фракция имела плотность  $1162,0 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$  и показатель преломления  $n_D 1,4311$ . Суммарное количество примесей в исследованном триацетине, найденное калориметрически по депрессии температуры плавления, составляло 0,6 мол. %.

Для приготовления образцов смесей пластификатор — полимер I, содержавших >50 мол. % пластификатора, точно взвешенные количества компонентов смешивали непосредственно в калориметрической ампуле. При получении образцов с содержанием триацетина <50 мол. % с целью равномерного распределения последнего к смеси компонентов добавляли ацетон, который затем удаляли. Во всех случаях смеси после приготовления термостатировали 6 ч при 338 К. Состав образцов контролировали аналитически. Визуально все они были однородны.

Теплоемкость  $C_p^\circ$  чистого триацетина и бинарных смесей полимер — пластификатор в области 7(80)–320 К изучали в вакуумном адиабатическом калориметре [1]. При измерении теплоемкости смеси нагревали со скоростью  $(5-7) \cdot 10^{-3} \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$ . До измерений каждый образец смеси охлаждали до 80 К со скоростью  $0,10-0,15 \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$ , причем происходило стеклование всей смеси, если она до того была в высокоэластическом состоянии. Если количество пластификатора в определенном образце смеси превышало его растворимость в полимере I, часть пластификатора находилась в этом образце в виде самостоятельной фазы (в составе двухфазного студня), которая при охлаждении ниже  $T_c$  также застекловывалась.

Среднее отклонение экспериментальных точек  $C_p^\circ$  (рис. 1, 2) от усредняющей кривой составляло ~1% ниже 30 К и не более 0,3% выше 30 К. Теплоемкость полимера I изучена ранее [2]. Энтальпия смешения полимера I с пластификатором  $\Delta H_{см}^\circ$  при 305,5 К вычислена на основе закона Гесса по энтальпиям следующего цикла процессов (II — триацетин, III — ацетон):



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

Величины  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$ ,  $\Delta H_4$  определены экспериментально в микрокалориметре ДАК-1-1 [3]. Полученные усредненные значения  $\Delta H_{см}^\circ$  приведены в табл. 1; погрешность составляет  $\pm 5\%$ .

<sup>1</sup> Измерена при давлении 1 атм (101,326 кПа).

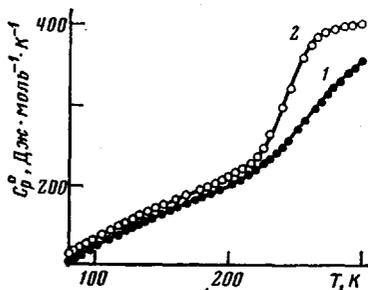


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости смесей полимера I с триацетином при содержании пластификатора 37,7 (1) и 49,8 мол. % (2)

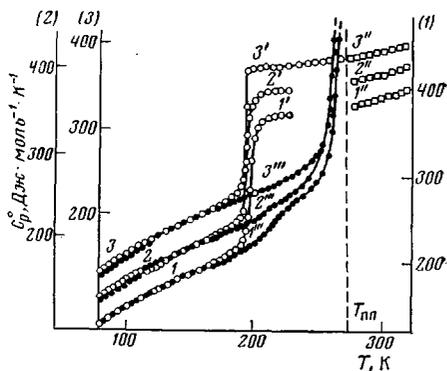


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости смесей полимера I с пластификатором. 1, 2 – смеси стеклообразного раствора триацетина в нитрате целлюлозы и стеклообразного триацетина (избытка его над предельной растворимостью); 1', 2' – смеси высокоэластического раствора триацетина в нитрате целлюлозы и переохлажденного триацетина; 1'', 2'' – смеси высокоэластического раствора триацетина в нитрате целлюлозы и жидкого триацетина; 1''', 2''' – смеси стеклообразного раствора триацетина в нитрате целлюлозы и кристаллического триацетина; 3–3''' – стеклообразный, переохлажденный, жидкий и кристаллический триацетин соответственно. 1–1''' – 90,6; 2–2''' – 94,9; 3–3''' – 100 мол. % триацетина

На графиках  $C_p = f(T)$  в области 80–320 К для смесей, содержащих до 50 мол. % пластификатора (рис. 1), проявлялся только один физический переход – скачок теплоемкости, соответствующий расстеклованию. Это означает, что указанные смеси представляли собой ненасыщенные в данной области температур растворы пластификатора в полимере I и не содержали фазы свободного пластификатора, так как в противном случае он бы кристаллизовался и плавился. С увеличением количества жидкого компонента в смесях величина скачка теплоемкости при расстекловании увеличивается, а  $T_c$  понижается и приближается к  $T_c$  чистого пластификатора. Температуры стеклования образцов определяли по точке излома кривой температурной зависимости энтропии в области перехода [4].

Иначе выглядит зависимость  $C_p = f(T)$  для смесей, содержащих 90,6 и 94,9 мол. % (88,9; 93,9 вес. %) триацетина (рис. 2). После расстекловывания смеси происходило выделение теплоты, которое можно отнести только к кристаллизации образовавшегося после расстекловывания переохлажденного жидкого триацетина, т. е. содержащегося в смеси избытка жидкого компонента по сравнению с его предельной растворимостью в полимере I. При этом теплоемкость резко падала (см. переход с кривых 1' и 2' на кривые 1'' и 2'', полученные после повторного охлаждения смеси). Соответственно этому около  $T_{пл}$  триацетина на графике  $C_p = f(T)$  проявляется плавление закристаллизовавшейся части пластификатора (разрыв кривых теплоемкости).

По полученным данным построены изотермы концентрационной зависимости теплоемкости смесей нитрата целлюлозы с триацетином (рис. 3). Видно, что при 100–180 К, когда оба исходных компонента и бинарные смеси стеклообразны, имеют место небольшие отрицательные отклонения

Таблица 1  
Энтальпия смешения полимера I с пластификатором (кДж·моль смеси<sup>-1</sup>) при 305,5 К

Триацетин, мол. %	$-\Delta H_{см}$						
5	3,33	35	9,12	55	7,39	75	4,13
15	6,00	45	8,90	65	5,77	85	2,45
25	8,19						

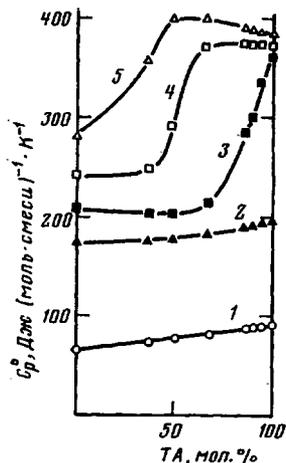


Рис. 3

Рис. 3. Изотермы концентрационной зависимости теплоемкости смесей полимера I с триацетином: 1 - 50, 2 - 160, 3 - 200, 4 - 240, 5 - 300 К

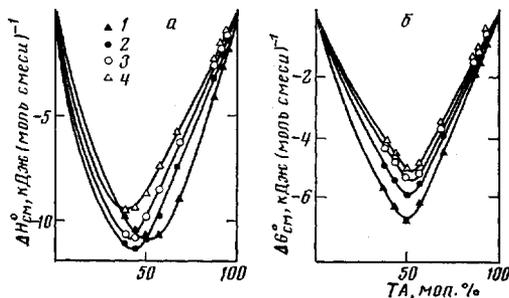


Рис. 4

Рис. 4. Изотермы энтальпии (а) и энергии Гиббса (б) смешения нитрата целлюлозы с аморфным триацетином в расчете на 1 моль смеси: 1 - 220, 2 - 260, 3 - 280, 4 - 300 К

теплоемкости смесей от соответствующих аддитивных зависимостей. Весьма специфична картина концентрационной зависимости теплоемкости в температурной области расстеклования растворов триацетина в нитрате целлюлозы. Выше 200 К изотермы теплоемкости имеют S-образный вид. На каждой из них проявляется концентрационная область стеклования, т. е. область составов, в которой происходит расстеклование смесей при заданной температуре. При этом изотерма 200 К вся лежит ниже аддитивной прямой; изотермы 280 и 300 К — над аддитивными прямыми; изотермы 220, 240 и 260 К пересекают соответствующие аддитивные прямые, т. е. повышение температуры и пересход смесей в высокоэластическое состояние приводит к тому, что повышение теплоемкости вследствие ослабления межцепного взаимодействия преобладает над понижением теплоемкости в результате образования сольватов в системе.

Методом непрерывного ввода энергии в калориметр в адиабатических условиях [5] найдена энтальпия плавления  $\Delta H_{пл}^\circ$  индивидуального триацетина, равная  $25,8 \pm 0,1$  кДж·моль<sup>-1</sup> ( $118,5 \pm 0,4$  Дж·г<sup>-1</sup>). Как уже указано, для образцов, содержащих 94,9 и 90,6 мол.% триацетина, при температуре несколько выше  $T_c$  в процессе измерения теплоемкости четко проявлялся экзотермический эффект, обусловленный кристаллизацией триацетина (избытка его над предельной растворимостью в нитрате целлюлозы), а около температуры плавления триацетина — эндотермический эффект плавления образовавшихся кристаллов. Для данных образцов методом непрерывного ввода энергии в адиабатических условиях было найдено количество энергии, необходимой для плавления избытка пластификатора. По величине энергии и удельной энтальпии плавления индивидуального триацетина рассчитано количество триацетина, которое закристаллизовалось в каждом образце. По этим результатам, зная общее количество полимера в образце, рассчитана растворимость триацетина в нитрате целлюлозы в весовых  $\lambda'$  и мольных  $\lambda$  процентах

$$\lambda' = \frac{mc - g/\Delta h}{m - g/\Delta h} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{\lambda' M_2}{\lambda' M_2 + M_1(100 - \lambda')} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $m$  — вес образца смеси нитрат целлюлозы — триацетин, г;  $c$  — весовая доля триацетина в нем;  $g$  — энтальпия плавления массы кристаллов триацетина в образце, Дж;  $\Delta h$  — энтальпия плавления чистого триацетина, Дж·г<sup>-1</sup>;  $M_1$  и  $M_2$  — молярные массы триацетина и повторяющегося звена нитрата целлюлозы соответственно. Исходные данные и результаты расчета приведены в табл. 2. Найдено, что около температуры плавления триацетина его растворимость в нитрате целлюлозы составляет  $51,5 \pm \pm 2,0$  мол.%. Заметим, что при изучении смесей нитрата целлюлозы с триацетином, содержащих небольшой избыток пластификатора над его предельной растворимостью, по кинетическим причинам его не удалось закристиаллизовать. Численным интегрированием функций  $C_p^\circ = f(T)$  и  $C_p^\circ = f(\ln T)$  на ЭВМ рассчитаны энтальпия и энтропия триацетина и смесей нитрат целлюлозы — триацетин, исключая значения этих функций при  $T=0$  К. При этом теплоемкость бинарных смесей экстраполировали от 80 до 0 К по методу Келли [6]. Энтальпию смешения  $\Delta H_{см}^\circ(T)$  в расчете на 1 моль смеси при температуре  $T$  рассчитывали по формуле Кирхгоффа, исходя из экспериментального значения  $\Delta H_{см}^\circ$  при 305,5 К и значений  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  для нитрата целлюлозы, триацетина и их смесей. Массу условного моля смеси  $M_{см}$  рассчитывали по формуле

$$M_{см} = N_1 M_1 + N_2 M_2, \quad (3)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — молярные массы, а  $N_1$  и  $N_2$  — молярные доли полимера и пластификатора в смеси соответственно. За молярную массу полимера принимали массу его повторяющегося звена. Энтальпию смешения  $\Delta S_{см}^\circ(T)$  в расчете на 1 моль смеси вычисляли по формуле

$$\Delta S_{см}^\circ(T) = S_{см}^\circ(T) - N_1 S_1^\circ(T) - N_2 S_2^\circ(T), \quad (4)$$

где  $S_1^\circ$  и  $S_2^\circ$  — молярные энтропии нитрата целлюлозы и триацетина, причем все величины энтропии взяты без их нулевых слагаемых, т. е. без учета  $S^\circ(0)$ . Можно предположить, что энтропия смешения нитрата целлюлозы с триацетином при  $T=0$  К мала по сравнению с  $\Delta S_{см}^\circ$  выше 200 К. Энергию Гиббса процесса смешения вычисляли по формуле  $\Delta G_{см}^\circ = \Delta H_{см}^\circ - T \Delta S_{см}^\circ$ . Изменение химического потенциала триацетина в процессе смешения рассчитывали по формуле

$$\Delta \mu_2^\circ(T) = \left[ \frac{\partial (\Delta G_{см}^\circ(T))}{\partial n_2'} \right]_{n_1=1, P, T}, \quad (5)$$

где  $\Delta G_{см}^\circ$  — энергия Гиббса смешения в расчете на 1 моль полимера

$$\Delta G_{см}^\circ = \Delta G_{см}^\circ / n_1, \quad n_2' = n_2 / n_1$$

( $n_1$  и  $n_2$  — число молей полимера и пластификатора в смеси). Концентрация пластификатора, при которой  $\Delta \mu_2^\circ = 0$ , отвечает пределу растворимости его в полимере при данной температуре. Погрешность расчета  $\pm 5\%$  (абсолютных).

Как видно из рис. 4, а,  $\Delta H_{см}^\circ$  нитрата целлюлозы с аморфным триацетином отрицательна во всем изученном интервале температур, т. е. процесс смешения экзотермичен. При одном и том же соотношении компонентов с ростом температуры  $\Delta H_{см}^\circ$  по абсолютной величине в области 220–260 К несколько увеличивается, а в области 260–300 К уменьшается.

Таблица 2

Данные опытов по определению растворимости триацетина  
в нитрате целлюлозы при 275 К

Масса образца $M \cdot 10^{-3}$ , кг	Содержание пластификатора в образце, вес. %	Энтальпия плавления массы кристаллов в образце, Дж	Растворимость триацетина в нитрате целлюлозы	
			$\lambda$ , мол. %	$\lambda'$ , вес. %
7,1408	93,9	752,9	49,5	44,9
5,8646	88,9	544,0	53,5	48,9

Среднее:  $51,5 \pm 2,0$        $46,9 \pm 2,0$

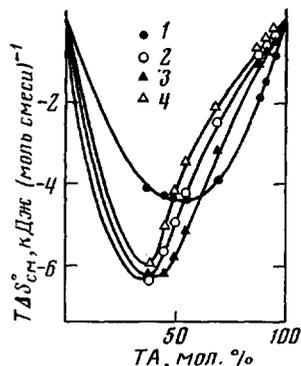


Рис. 5

Рис. 5. Изотермы энтропии смешения нитрата целлюлозы с аморфным триацетином: 1 – 220, 2 – 260, 3 – 280, 4 – 300 К

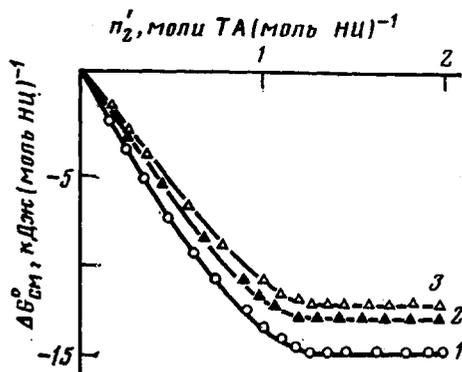


Рис. 6

Рис. 6. Изотермы энергии Гиббса смешения нитрата целлюлозы с аморфным триацетином в расчете на 1 моль полимера: 1 – 220, 2 – 260, 3 – 280 К

ся. Эти факты главным образом обусловлены тем, что на экзотермичный эффект сольватации накладывается эндотермический эффект ослабления межцепного взаимодействия, причем оба эффекта по разному зависят от температуры.

Энтропия смешения нитрата целлюлозы с триацетином (рис. 5) отрицательна во всей области составов и при всех изученных температурах. Следовательно, понижение энтропии в результате сольватации преобладает над повышением энтропии из-за ослабления межцепного взаимодействия в полимере при его пластификации. Это соответствует сравнительно сильной сольватации.

Как видно из рис. 4 и 5, энтальпийное слагаемое энергии Гиббса процесса смешения нитрата целлюлозы с триацетином по абсолютной величине преобладает над энтропийным слагаемым, что при отрицательных знаках обеих величин обеспечивает значительные отрицательные значения энергии Гиббса – сравнительно хорошую совместимость компонентов.

Из рис. 6 следует, что семейство изотерм энергии Гиббса процесса смешения нитрата целлюлозы с триацетином в расчете на 1 моль полимера  $\Delta G_{см}^{0} = f(n_2')$  представляет собой кривые с насыщением, и концентрация, при которой  $\Delta G_{см}^{0}$  становится постоянной, очевидно, соответствует пределу растворимости пластификатора в полимере. Изотермы изменения химического потенциала триацетина при смешении с нитратом целлюлозы, рассчитанные по формуле (5), даны на рис. 7.  $\Delta\mu_2^0$  (отрицательная величина) убывает по модулю с ростом концентрации триацетина и становится равным нулю при тех же концентрациях, при которых  $\Delta G_{см}^{0}$  будет постоянной величиной. Однако на графиках  $\Delta\mu_2^0 = f(n_2')$  концентрация насыщенного раствора проявляется более четко, и ее можно точнее определить. Из расчета следует, что растворимость жидкого триацетина в нитрате целлюлозы с образованием стеклообразного или высокоэластического раствора с увеличением температуры от 220 до 280 К убывает от 56,7 до 51,5 мол. % (от 52,1 до 51,5 вес. %), ее зависимость от температуры в указанном интервале находится в пределах погрешности расчета. Важно, что значение растворимости триацетина в нитрате целлюлозы, полученное расчетным путем (методом термодинамических потенциалов) для 275 К, в пределах погрешностей определения и расчета ( $\pm 5$  абс. %) совпадает со значением для той же температуры, определенным по энтальпии плавления фазы триацетина в образце смеси. Это подтверждает достоверность каждого из методов с указанной погрешностью. В частности, ошибка, внесенная в результате расчета растворимости методом термодинамических потенциалов вследствие пренебрежения энтропией смешения при  $T=0$  К (из-за отсутствия надежного метода расчета ее для раствора) находится в пределах указанной погрешности ( $\pm 5$  абс. %).

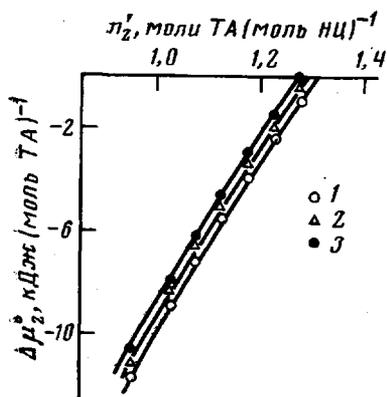


Рис. 7

Рис. 7. Изотермы изменения химического потенциала аморфного триацетина при растворении в нитрате целлюлозы: 1 — 220, 2 — 260, 3 — 280 К

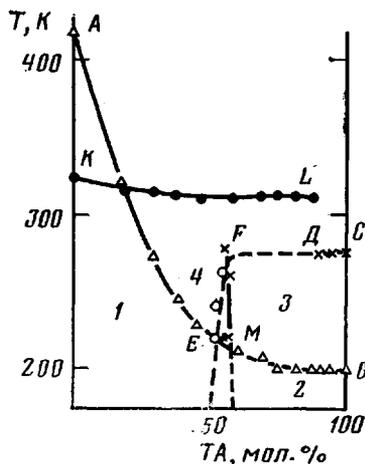


Рис. 8

Рис. 8. Диаграмма физических состояний системы нитрат целлюлозы — триацетин. Пояснения в тексте

Следует отметить, что равновесие относительно состава фаз практически достигается только между фазой высокоэластического раствора пластификатора в полимере и фазой индивидуального жидкого пластификатора. Этому не противоречит тот факт, что переохлажденный жидкий пластификатор в интервале между его температурами плавления и стеклования метастабилен. Достижение такого равновесия подтверждается тем, что определение растворимости жидкого компонента по энтальпии плавления фазы его в полимерной системе приводит к одному и тому же результату в экспериментах с разными образцами данной системы полимер — пластификатор, существенно различающимися по соотношению компонентов (табл. 2, работы [7–9]).

В стеклообразном состоянии системы (или только фазы раствора) по кинетическим причинам равновесие между раствором и пластификатором практически не достигается. То же касается равновесия полимер — кристаллический пластификатор.

Как отмечено выше, все образцы смесей триацетина с нитратом целлюлозы разного состава были изготовлены при повышенных температурах, а затем охлаждались и выдерживались при температуре эксперимента. Поэтому по кинетическим причинам ниже  $T_c$  насыщенного раствора практически сохраняется состав его, отвечающий  $T_c$ . Ввиду этого данные о термодинамических характеристиках процесса смешения ниже  $T_c$  насыщенного раствора не приведены.

Поскольку триацетин в специальных условиях может быть закристаллизован, представляют некоторый теоретический интерес соответствующие вычисления для случая, когда такие условия появились бы в системе и через очень большой промежуток времени установилось бы равновесие между раствором (по крайней мере высокоэластическим) и кристаллической фазой пластификатора.

Используя полученные экспериментальные данные о теплоемкости кристаллического триацетина и энтальпии его плавления, мы выполнили расчеты характеристик растворения его в нитрате целлюлозы, аналогичные расчетам, приведенным для процесса смешения жидкого триацетина с нитратом целлюлозы.

Из соответствующего семейства кривых  $\Delta\mu_2^0 = f(n_2')$  следует, что в случае осуществления равновесия высокоэластический раствор — кристаллический триацетин растворимость последнего в нитрате целлюлозы изменялась бы от 52 мол. % при 220 К до 57 мол. % при 260 К и, следо-

вательно, была бы существенно меньше растворимости жидкого триацетина.

По результатам данной работы построена диаграмма физических состояний системы нитрат целлюлозы — триацетин (рис. 8). Основными элементами диаграммы являются: кривая *AB* — зависимость  $T_c$  системы от содержания пластификатора; кривая *KL* — зависимость температуры  $\beta$ -перехода нитрата целлюлозы от содержания пластификатора<sup>2</sup>; *CD* — линия плавления фазы триацетина; линия *MF* — описывает равновесие между аморфным триацетином и высокоэластическим раствором триацетина в нитрате целлюлозы; *EF* — кривая, описывающая предполагаемое равновесие между таким же раствором и кристаллическим триацетином.

Перечисленные кривые делят диаграмму на ряд областей: 1 — стеклообразный раствор триацетина в нитрате целлюлозы; 2 — две фазы: стеклообразный раствор триацетина в нитрате целлюлозы и стеклообразный или кристаллический триацетин (в зависимости от термической предыстории системы); 3 — двухфазный студень: высокоэластический раствор триацетина в нитрате целлюлозы и переохлажденный жидкий триацетин (при отсутствии условий кристаллизации его); 4 — высокоэластический раствор триацетина в нитрате целлюлозы.

Только фазы областей 3 и 4 являются сосуществующими, т. е. отвечают термодинамическому понятию «фаза». В других случаях этот термин применен здесь в структурном смысле.

Авторы благодарят К. В. Кирьянова за участие в измерениях энтальпии смешения нитрата целлюлозы с триацетином и Н. Ю. Кокурину за помощь в измерениях теплоемкости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рабинович И. Б., Нистратов В. П., Шейман М. С., Бурчалова Г. В., Камелова Г. П., Смирнов А. С. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 17.
2. Мочалов А. Н., Рабинович И. Б., Урьяш В. Ф., Хлюстова Т. Б., Михайлов Б. М. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1981, с. 16.
3. Кирьянов К. В., Хлюстова Т. Б. В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Горький, 1982, с. 157.
4. Alford S., Dole M. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 18, p. 4774.
5. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
6. Kelley K. K., Parks G. S., Huffman H. M. J. Phys. Chem., 1929, v. 33, № 11, p. 1802.
7. Мочалов А. Н., Рабинович И. Б., Хлюстова Т. Б., Соловьев Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1503.
8. Рабинович И. Б., Мочалов А. Н., Зарудаева С. С., Хлюстова Т. Б., Кузнецов Г. А., Малинин Л. И., Фридман О. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 12, с. 888.
9. Рабинович И. Б., Мочалов А. Н., Цветкова Л. Я., Хлюстова Т. Б., Мосеева Е. М., Маслова В. А., Acta Polymerica, 1983, V. 34, № 8, S. 482.
10. Fujimoto T., Inoue Y. Chem. High. Polymers., v. 17, № 183, p. 463.
11. Чеперегин Э. А., Бакаев А. С., Шнейерсон Р. И., Стецовский А. П. В кн.: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М.: МХТИ, 1968, вып. 57, с. 209.

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

Поступила в редакцию  
10.XII.1983

#### PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF MIXTURES OF CELLULOSE NITRATE WITH TRIACETINE AND THERMODYNAMICS OF THEIR MIXING

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

#### Summary

From calorimetric data on the temperature dependence of the heat capacity of components and some their mixtures and from the integral enthalpy of mixing the entropy, enthalpy and Gibbs energy of mixing of cellulose nitrate with plasticizer (triacetone) have been calculated as functions of their ratio and temperature. The compatibility of components was determined from concentrational dependence of the change of the chemical potential of the plasticizer and calorimetric determination of its amount in mixtures as an individual phase.

<sup>2</sup>  $\beta$ -переход выявлен на термограммах изученных смесей нитрата целлюлозы с триацетином. Он аналогичен  $\beta$ -переходу в индивидуальном нитрате целлюлозы и объясняется некоторым разупорядочением структурированных его областей [2, 10, 11].