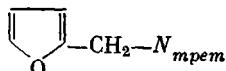


считанному по аддитивной схеме для мостиков типа



Таким образом, данные ЯМР ^{13}C в растворе и в твердом теле показывают, что модифицирующая добавка ФС химически встраивается в структуру МФС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Starzynska K. Polimer-tworz. wielkoczasteczk., 1974, v. 19, № 7, p. 314.
2. Потиевская С. А., Гогель Т. Л. Химия и технология. Респ. межвед. научно-техн. сб. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1968, вып. 13, с. 30.
3. Starzynska K. Polimer-tworz. wielkoczasteczk., 1982, v. 27, № 12, p. 474.
4. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Аксельрод Б. Я., Урман Я. Г. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 12, с. 919.
5. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я., Гурман И. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 776.
6. Fawcett A. H., Dadamba W. Makromolek. Chem., 1983, B. 183, № 11, S. 2799.
7. Fair F., Boros-Gyevi E., Baitz-Gacs E., Tudos F. Angew. Makromolek. Chemie, 1978, B. 72, S. 85.
8. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1477.
9. Boros-Gyevi E., Kajtar-Peregy M., Varhegyi G., Hemela J. Angew. Makromolek. Chemie, 1976, B. 54, S. 31.
10. Maciel G. E., Szeverenyl N. M., Early T. A., Myers G. E. Macromolecules, 1983, v. 16, № 4, p. 598.

Владимирский политехнический
институт
Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
16.IV.1984

^{13}C NMR STUDY OF MODIFICATION OF UREAFORMALDEHYDE RESINS BY FURYL ALCOHOL

*Slonim I. Ya., Alekseeva S. G., Arshava B. M.,
Pokrovskii S. L., Okunev P. A.*

Summary

The method of determination of the structure of products of interaction of furyl alcohol with urea and formaldehyde from ^{13}C NMR spectra has been worked out. In neutral medium hemiformals are formed. Boiling at pH=5.5 results in formation of dimethylene ester bridges between furan cycles and nitrogen atoms of urea residues, so the additive is chemically incorporated into the resin structure. At pH=3.5 the methylene bridges between cycles and secondary nitrogen atoms are formed, the significant fraction of furyl alcohol reacts via the second α -carbon atom of the furan cycle. In cured resin the methylene bridges between furan cycles and tertiary nitrogen atoms of urea residues are present too.

УДК 541.64:547.458.82:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСЕЙ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДИМЕТИЛФТАЛАТОМ

Зарудаева С. С., Петьев В. И., Рабинович И. Б., Кирьянов К. В.

По калориметрическим данным рассчитаны термодинамические функции смешения диацетата целлюлозы с диметилфталатом и двумя методами определена термодинамическая совместимость полимера с пластификатором. Описана картина стеклования смесей полимер – диметилфталат во всей области их соотношений. Выявлены условия кристаллизации диметилфталата в его смеси с диацетатом целлюлозы.

В связи с тем что диацетат целлюлозы (ДАЦ), пластифицированный диметилфталатом (ДМФ), широко применяют в промышленности для получения этролов, необходимы данные о совместимости полимера с пластификатором.

ДАЦ содержал 55,8 вес.% связанный уксусной кислоты. $M_w \sim 7,2 \cdot 10^4$, зольность 0,04 вес.%. ДМФ марки ч. дополнительно очищали по методике, описанной в работе [1], фракционировали в вакуумной колонке при 2,67 кПа и отбирали фракцию, кипев-

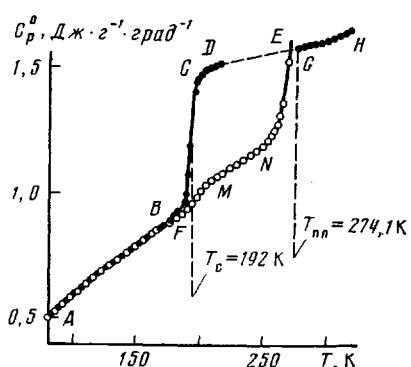


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости образца смеси ДАЦ – ДМФ, содержащего 95,3 вес.% пластификатора

Рис. 2. Изотермы энтропии смешения ДАЦ с ДМФ в растете на 1 моль смеси (за 1 моль полимера условно принимали ММ его повторяющегося звена): 1 – 220, 2 – 240, 3 – 260, 4 – 280, 5 – 300 К

шую при 435 К. При 293 К ее плотность ($1189,3 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$) и показатель преломления ($n_D 1,5158$) соответствовали литературным данным [2].

Образцы смесей ДАЦ – ДМФ, содержащие более 40 мол.% ДМФ, получали непосредственным смешением компонентов и термостатированием в течение 4–6 ч при 355 К. Для получения образцов, содержащих менее 40 мол.% ДМФ, к смеси полимера и пластификатора (с целью равномерного распределения последнего) добавляли 5–10-кратный объем по отношению к пластификатору смеси метиленхлорида с этанолом в соотношении 9 : 1 по объему. Затем растворители испаряли. Эти образцы также термостатировали 4–6 ч при 355 К.

В адиабатическом вакуумном калориметре [3] с погрешностью 0,5% измеряли теплоемкость ряда смесей ДАЦ с ДМФ с содержанием последнего от 0 до 100% в области 80–320 К. Перед измерениями каждый образец охлаждали до 80 К со скоростью 0,1–0,2 град·с⁻¹. При этом застекловывались раствор ДМФ в ДАЦ и избыток ДМФ над его растворимостью (в случае двухфазных смесей). В процессе измерения теплоемкости в зависимости от температуры наблюдали одну область расстекловывания не только для ненасыщенных растворов, но и для двухфазных смесей (рис. 1, кривая ABC), что можно объяснить студнеобразным состоянием последних. После расстекловывания двухфазных смесей наблюдали кристаллизацию образовавшейся переохлажденной жидкой фазы ДМФ. При этом резко падала теплоемкость смеси. По окончании кристаллизации ДМФ повторно охлаждали образцы до 80 К и снова измеряли их теплоемкость. В этом случае также наблюдали расстекловывание, но скачок теплоемкости был много меньше первоначального (рис. 1, кривая AFMN), так как расстекловывалась только фаза раствора ДМФ в ДАЦ, а фаза индивидуального ДМФ оставалась кристаллической. При дальнейшем нагревании двухфазной смеси около 274 К наблюдали плавление фазы ДМФ (рис. 1, кривая NE).

Методом непрерывного ввода энергии в калориметр в адиабатических условиях определили энталпию плавления $\Delta\dot{H}_{\text{пл}}^{\circ}$ образовавшихся кристаллов ДМФ. Зная удельную энталпию плавления ДМФ [4], определяли массу расплавившихся кристаллов. По этой величине и общему содержанию ДМФ в смеси определяли массу растворившейся части пластификатора, а тем самым и растворимость ДМФ в ДАЦ (таблица).

Данные опытов по определению растворимости ДМФ в ДАЦ около 274 К

Вес образца г	Вес ДМФ в образце	Общее содер- жание ДМФ в образце, вес. %	Энталпия плавления кристаллов ДМФ, Дж	Вес кристаллов ДМФ, г	Растворимость ДМФ в ДАЦ	
					вес. %	мол. %
5,2689	4,4521	84,5	244,5	2,802	66,9	73,5
5,2689	4,4521	84,5	243,5	2,791	67,0	73,6
5,8729	5,5939	95,3	442,0	5,065	65,4	72,1
5,8729	5,5939	95,3	443,3	5,080	64,8	74,6
Среднее значение					66 ± 1	73 ± 1

Примечание. Удельная энталпия плавления ДМФ равна $87,26 \pm 0,22 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ [4].

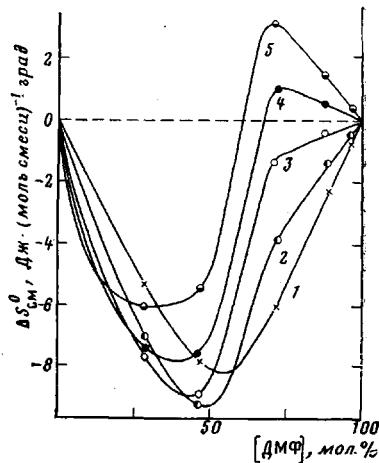


Рис. 2

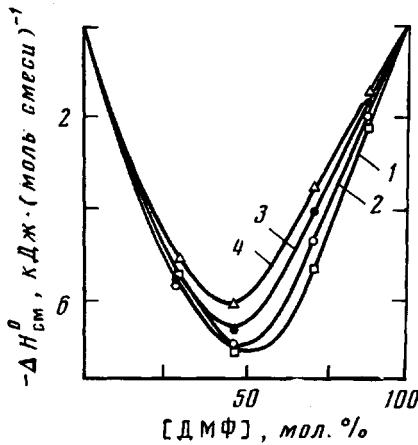


Рис. 3

Рис. 3. Изотермы энталпии смешения ДАЦ с ДМФ в расчете на 1 моль смеси:
1 – 240, 2 – 260, 3 – 280, 4 – 300 К

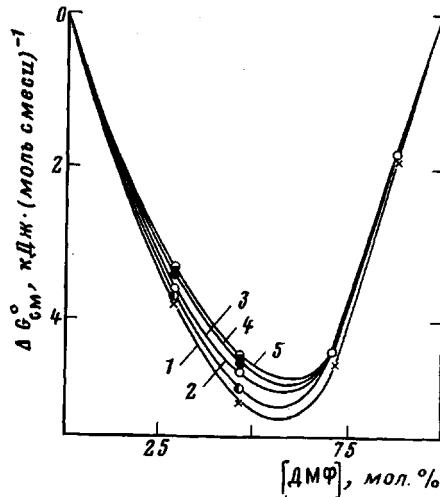


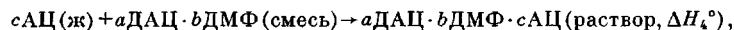
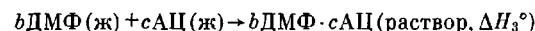
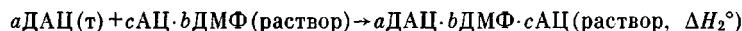
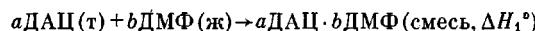
Рис. 4

Рис. 4. Изотермы энергии Гиббса смешения ДАЦ с ДМФ в расчете на 1 моль смеси:
1 – 220, 2 – 240, 3 – 260, 4 – 280, 5 – 300 К

Другой метод определения растворимости состоял в следующем. По температурной зависимости теплоемкости смесей и индивидуальных компонентов рассчитывали их энтропию и энтропию процессов смешения $\Delta S_{\text{см}}^{\circ}$, за вычетом значений этих величин при 0 К (рис. 2). Для выполнения этих расчетов значения теплоемкости ДАЦ в области 0–80 К были получены экстраполяцией кривой $C_p^{\circ}=f(T)$ к 0 К по уравнению Келли – Паркса [5] по аналогии с ходом экспериментальной кривой $C_p^{\circ}=f(T)$ стандартного вещества – нитроцеллюлозы, изученной в работе [6]. Для теплоемкости ДМФ мы располагали экспериментальными данными в области 4–360 К. Кривые теплоемкости смесей ДАЦ – ДМФ экстраполировали к 0 К по Келли – Паркса, исходя из данных о температурной зависимости теплоемкости ДАЦ и ДМФ (с учетом состава смесей) в области 0–80 К. $\Delta S_{\text{см}}^{\circ}$ рассчитывали на условный моль смеси, массу которой вычисляли по формуле $M_{\text{см}}=N_1M_1+N_2M_2$, причем за ММ полимера M_1 принимали ММ его повторяющегося звена, M_2 – молекулярная масса ДМФ, N_1 и N_2 – мольные доли полимера и пластификатора в смеси.

Обращает на себя внимание картина концентрационной и температурной зависимости энтропии смешения. В области 220–260 К эта величина отрицательна при всех соотношениях компонентов, из чего следует, что при этих температурах понижение энтропии системы вследствие сольватации полимерных цепей пластификатором преобладает над повышением энтропии из-за ослабления межцепочного взаимодействия в полимере. Сравнительно большие абсолютные значения $\Delta S_{\text{см}}^{\circ}$ указывают на то, что в данном случае имеет место сильная сольватация. Этому соответствуют также сравнительно большие отрицательные величины энталпии смешения, описанные ниже. Однако при 280–300 К концентрационная зависимость энтропии смешения имеет S-образную форму, и при концентрациях ДМФ > 60 мол. % энтропия смешения положительна. Это значит, что при больших концентрациях ДМФ (близких к насыщению раствора) в высокэластическом состоянии смеси увеличение энтропии вследствие ослабления межцепочного взаимодействия преобладает над энтропией сольватации.

Калориметрически в дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1 с погрешностью ~5% при 300 К определяли энталпию смешения $\Delta H_{\text{см}}^{\circ}$ ДАЦ с ДМФ во всей области их соотношений. Эти эксперименты включали промежуточные стадии растворения, в которых использовали ацетон (АЦ) как третий компонент, причем $\Delta H_{\text{см}}^{\circ}$ пластификации рассчитывали по закону Гесса. Определялись энталпии следующих процессов:



причем $\Delta H_1^{\circ}=\Delta H_2^{\circ}+\Delta H_3^{\circ}-\Delta H_4^{\circ}$, а ΔH_1° тождественна искомой величине $\Delta H_{\text{см}}^{\circ}$ ДАЦ с ДМФ при 300 К. По формуле Кирхгоффа эта величина была пересчитана для других температур (рис. 3). Следует отметить, что для описанной системы величина $T\Delta S_{\text{см}}^{\circ}$ по абсолютному значению составляет до 30% от абсолютного значения $\Delta H_{\text{см}}^{\circ}$.

По уравнению $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ рассчитали энергию Гиббса процессов смешения

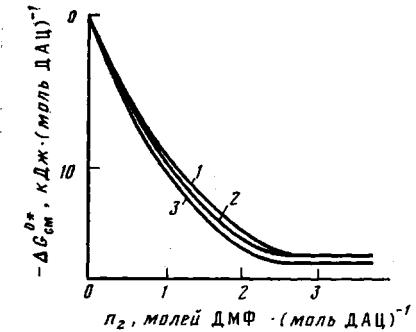


Рис. 5

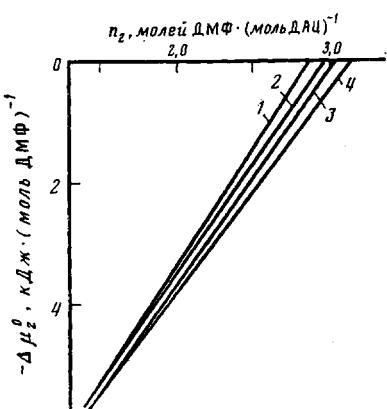


Рис. 6

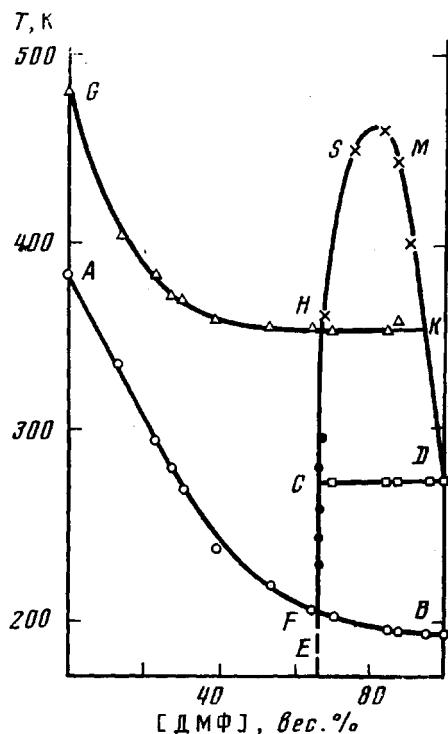


Рис. 7

Рис. 5. Изотермы энергии Гиббса смешения ДАЦ с ДМФ в расчете на 1 моль полимера: 1 – 220, 2 – 260, 3 – 300 К

Рис. 6. Изотермы изменения химического потенциала ДМФ при растворении в ДАЦ: 1 – 220, 2 – 260, 3 – 280, 4 – 300 К

Рис. 7. Диаграмма физических состояний системы ДАЦ – ДМФ. Пояснения в тексте

в расчете на 1 моль смеси $\Delta G_{\text{cm}}^{\circ}$ (рис. 4). По этой величине вычислили энергию Гиббса смешения в расчете на моль полимера $\Delta G_{\text{cm}}^{\circ*}$ (рис. 5) в зависимости от числа молей пластификатора n_2 , также приходящихся на 1 моль полимера ($n_1=1$). По производной последней величины по числу молей пластификатора при постоянстве температуры и давления вычислили изменение химического потенциала ДМФ при смешении в зависимости от его концентрации $\Delta \mu_2^{\circ}$ (рис. 6)

$$\left[\frac{d(\Delta G_{\text{cm}}^{\circ*})}{dn_2} \right]_{T, p, n_1=1} = \Delta \mu_2^{\circ}$$

По концентрации ДМФ, относящейся к значению $\Delta \mu_2^{\circ}=0$, определили его растворимость в ДАЦ (рис. 6). Зависимость полученного результата от температуры находится в пределах погрешности его определения. Однако этот результат для 280 К (75 мол.%) близок к соответствующей величине, рассчитанной по энталпии плавления избытка ДМФ, как описано выше (73 мол.%)¹.

На рис. 7 представлена диаграмма состояний смесей ДАЦ – ДМФ, полученная по данным калориметрии, ДТА и визуально-политермического метода Алексеева (в интервале 220–300 К точки рассчитаны по $\Delta \mu_2^{\circ}=f(n_2)$). На диаграмме AFB и GHK – линии стеклования растворов ДМФ в ДАЦ (две T_c обусловлены наличием в ДАЦ областей разной плотности упаковки, разной степени упорядоченности глюкопиранозных звеньев). Участок FB кривой AFB описывает также расстекловывание аморфного ДМФ (избытка его над растворимостью в ДАЦ). CD – линия плавления фазы индивидуального ДМФ. В изученной области температур существующими фазами являются раствор ДМФ в мало упорядоченных областях ДАЦ и ДМФ (по бинодали $FCHSMKD$).

¹ Ввиду близости этих результатов можно полагать, что исключение из расчета нулевой энтропии смешения не привело к существенной погрешности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
2. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Berlin: Verlag von J. Springer, 1932, B. 9, S. 350.
3. Лебедев Б. В., Литагов В. Я. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
4. Мартыненко Л. Я., Рабинович И. Б., Овчинников Ю. В., Маслова В. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 847.
5. Kelley K. K., Parks G. S., Huffman H. M. J. Phys. Chem., 1929, v. 33, № 11, p. 1802.
6. 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.

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

Поступила в редакцию
12.VI.1984.

THERMODYNAMICS OF MIXTURES OF CELLULOSE DIACETATE WITH DIMETHYLPHthalate

Zarudaeva S. S., Pet'kov V. I., Rabinovich I. B., Kir'yanoV K. V.

Summary

The thermodynamic functions of mixing of cellulose diacetate with dimethylphthalate have been calculated from calorimetric data. The thermodynamic compatibility of the polymer with the plasticizer was determined by two methods. The glass transition of mixtures was described in all the region of components ratios. The conditions of crystallization of dimethylphthalate in the mixture with cellulose diacetate were determined.

УДК 541.64:539.199:546.22

ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ В СЩИТЫХ *цис*-ПОЛИИЗОПРЕНАХ, СВЯЗАННЫЕ С ПРИСУТСТВИЕМ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОЙ СЕРЫ

Барченев Г. М., Карасев М. В.

Методами релаксационной спектроскопии исследовали переходы в линейном и сшитом НК с различным содержанием серы. Обнаружили существование трех релаксационных переходов, связанных с присутствием химически связанной серы.

В эластомерах, сшитых серой, большая часть серы образует химические поперечные полисульфидные связи (мостиная химически связанный сера) [1]. Однако часть серы присоединяется внутримолекулярно, замыкая концы полисульфидной цепочки на участке одной и той же макромолекулы (немостиная химически связанный сера). Мостиная сера образует поперечные химические связи (узлы химической сетки). Немостиная сера, обладающая электрическим дипольным моментом, может образовывать диполь-дипольные поперечные связи (узлы молекулярной сетки). Следует ожидать, что в сшитых эластомерах по сравнению с исходными линейными эластомерами будут наблюдаться как химический процесс релаксации δ_s , связанный с распадом поперечных химических связей, так и физический процесс релаксации, связанный с распадом диполь-дипольных поперечных связей (π_s -процесс). Если δ_s -процесс наблюдался в прежних работах [2-6], то π_s -процесс не наблюдался, и доказательство его существования представляет интерес для релаксационной спектрометрии.

Цель настоящей работы состоит в выяснении существования и природы релаксационных переходов, связанных с присутствием в сшитом эластомере (на примере *цис*-полиизопрена) химически связанный серы.

Исследовали линейный и сшитый НК с содержанием химически связанный серы от 0 до 10%. Вулканизацию НК проводили в оптимуме по стандартной рецептуре. Исследование релаксационных спектров проводили как методом релаксации напряжения, так и динамическим методом (метод свободных затухающих колебаний) на крутильных маятниках двух типов (горизонтальном и вертикальном обратном маят-