

УДК 541.64:536.7:547.458.82

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСЕЙ ДИАЦЕТАТА  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ТРИАЦЕТИНОМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ИХ СМЕШЕНИЯ**

***Рабинович И. Б., Петъков В. И., Зарудаева С. С.***

Методами адиабатической и дифференциальной калориметрии изучены термодинамические свойства и совместимость смесей диацетата целлюлозы с триацетином при 80–320 К. Построены семейства изотерм концентрационной зависимости энталпии, энтропии и свободной энергии процессов смешения.

Целлюлозу и ее производные широко применяют для изготовления различных полимерных материалов, причем часто эти полимеры пластифицируются [1, 2]. Тем не менее нет точных данных о совместимости целлюлозы и ее производных с известными пластификаторами. Главная причина этого — отсутствие долгое время надежных методов определения растворимости жидкостей в полимерах, особенно жидкостей с низким давлением пара. В данной работе для определения совместимости диацетата целлюлозы (ДАЦ) с триацетином применены два калориметрических метода.

ДАЦ содержал 53,2 вес.% связанный уксусной кислоты. Средневязкостная ММ составила 64 500, вольность 0,05 вес.%. Триацетин марки ч. фракционировали при 5,33 кПа и отбирали фракцию, кипящую при 445 К. При 293 К ее плотность ( $1162 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ ) и показатель преломления ( $n_D 1,4311$ ) соответствовали литературным данным [1].

Образцы смесей ДАЦ — триацетин, содержащие более 65 вес.% триацетина, получали непосредственным смешением соответствующих количеств компонентов и термостатированием в течение 4–6 ч при 355 К. Для получения образцов, содержащих менее 65 вес.% триацетина, к смеси полимера и пластификатора (с целью равномерного распределения последнего) добавляли пяти-десятикратный объем по отношению к пластификатору смеси метиленхлорида с этанолом в соотношении 9 : 1 по объему. Затем растворители испаряли. Полученные образцы также термостатировали 4–6 ч при 355 К.

Данные о теплоемкости индивидуальных ДАЦ и триацетина содержатся в работах [3] и [4]. Для измерения теплоемкости  $C_p^\circ$  смесей ДАЦ — триацетин использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы аналогичны описанным в работе [5]. Погрешность этих измерений была 0,5 %. Перед измерениями каждый образец охлаждали до 80 К со скоростью (0,1–0,2 К·с<sup>-1</sup>). При этом застекловывались раствор пластификатора в полимере и избыток по отношению к предельной растворимости жидкого компонента, если он был в образце. При последующем медленном нагревании (0,005 К·с<sup>-1</sup>) в процессе измерения теплоемкости проявлялись физические переходы: расстекловывание обеих стеклообразных фаз, кристаллизация и плавление фазы индивидуального пластификатора.

На графиках  $C_p^\circ = f(T)$  образцов смесей ДАЦ — триацетин, не содержащих избытка пластификатора над его растворимостью (15,0; 29,2; 50,2 вес.% триацетина), проявились расстекловывание раствора пластификатора в полимере и  $\beta$ -переход в ДАЦ (рис. 1), который авторы работ [6, 7] связывают с разрывом части межмолекулярных водородных связей, а авторы работы [8] — с возникновением подвижности ацетильных групп. Как обычно, с увеличением содержания пластификатора понижалась температура стеклования ( $T_c$ ).

В случае присутствия в смеси избытка пластификатора над его растворимостью он при расстекловывании переходил в переохлажденную жидкость, причем фаза раствора и фаза индивидуального пластификатора расстекловывались в одной и той же области температур. После этого несколько выше  $T_c$  проявлялась кристаллизация переохлажденного жидкого триацетина. После повторного охлаждения до 80 К образцов, в которых избыток пластификатора находился уже в виде кристаллов, и последующего нагревания их расстекловывание полимерного раствора было вы-

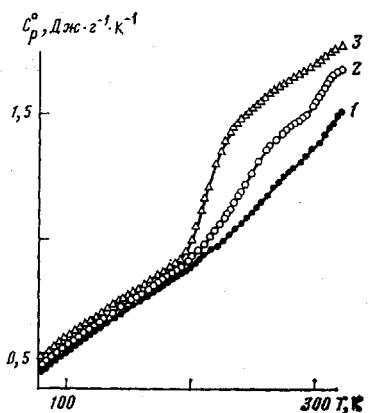


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости образцов смесей ДАЦ – триацетин, содержащих 15,0 (1), 29,2 (2), 50,2 (3) вес.% триацетина. Начало области стеклования около 200 К, β-перехода 300 К

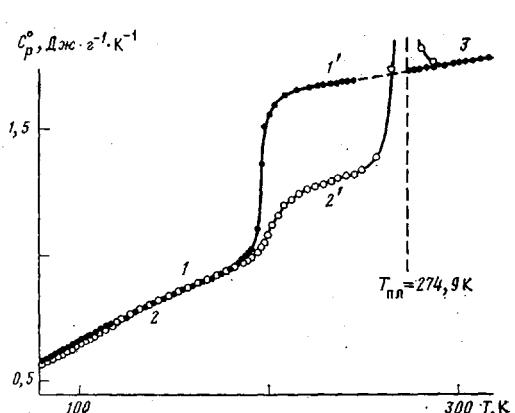


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости образца смеси ДАЦ – триацетин, содержащего 92,4 вес.% триацетина: 1 – смеси стеклообразного раствора триацетина в ДАЦ и стеклообразного триацетина (избытка его над растворимостью); 1' – смеси высокоэластичного раствора триацетина в ДАЦ и переохлажденного жидкого триацетина; 2 – смеси стеклообразного раствора триацетина в ДАЦ и кристаллического триацетина; 2' – смеси высокоэластичного раствора триацетина в ДАЦ и кристаллического триацетина; 3 – смеси высокоэластичного раствора триацетина в ДАЦ и жидкого триацетина

ражено слабее, чем до кристаллизации триацетина (рис. 2), так как в этом случае расстекловывался только раствор триацетина в ДАЦ. При дальнейшем нагревании образцов, содержащих кристаллическую фазу триацетина, на графиках  $C_p^o=f(T)$  около 275 К наблюдали резкий подъем и разрыв кривой, соответствовавший плавлению триацетина.

Методом непрерывного ввода энергии в адиабатических условиях определяли энталпию плавления всей массы имевшихся в образце кристаллов. По величине этой энталпии и удельной энталпии плавления чистого триацетина рассчитали количество пластификатора, которое закристаллизовалось в каждом образце. Зная общее количество пластификатора в каждом образце и количество полимера в нем, определили растворимость триацетина в ДАЦ в весовых  $\lambda'$  и мольных  $\lambda$  процентах по формулам

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

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

где  $m$  – масса образца, г;  $c$  – вес.% жидкого компонента в образце;  $q$  – энталпия плавления массы кристаллов, Дж;  $\Delta h$  – удельная энталпия плавления пластификатора, Дж·г⁻¹;  $M_2$  и  $M_1$  – молекулярные массы триацетина и повторяющегося звена ДАЦ соответственно. Данные опытов и результаты расчета приведены в таблице.

#### Растворимость триацетина в ДАЦ\*

Общее содержание триацетина в образце, вес.%	Вес образца, г	Энталпия плавления кристаллов триацетина, Дж	Вес кристаллов триацетина, г	Растворимость триацетина в ДАЦ, 275 К	
				вес.%	мол.%
92,4	5,2629	485,4	4,096	65,7	69,4
92,4	5,2629	484,7	4,090	65,9	69,6
95,2	5,2570	532,8	4,496	66,6	70,2
95,2	5,2570	531,9	4,489	67,0	70,6
Среднее:				66±1	70±1

\* Удельная энталпия плавления чистого триацетина  $\Delta h = 118,3 \pm 1,8$  Дж·г⁻¹ [5].

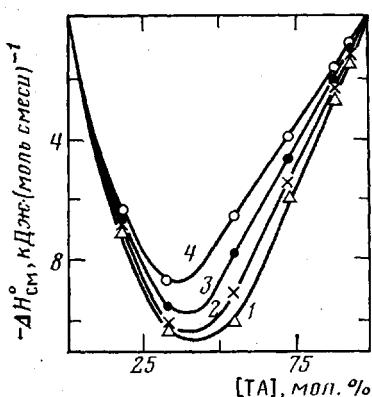


Рис. 3. Изотермы энталпии смешения ДАЦ с триацетином при 240 (1), 260 (2), 280 (3) и 300 К (4)

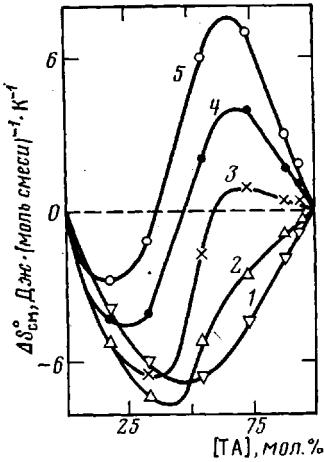


Рис. 4. Изотермы энтропии смешения ДАЦ с триацетином при 220 (1), 240 (2), 260 (3), 280 (4) и 300 К (5)

Для выявления термодинамических характеристик процесса пластификации были построены семейства кривых зависимости энталпии, энтропии и энергии Гиббса от состава смесей. Энталпия смешения ДАЦ с триацетином в зависимости от состава измерена в дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-1 при 300 К [9] с погрешностью 5% через третий компонент — ацетон (АЦ).

Содержание триацетина в смеси, мол. %.	17,3	32,7	54,4	72,8	88,1	93,5	95,9
$-\Delta H_{cm}^{\circ}$ , кДж·(моль смеси) $^{-1}$	6,4	8,7	6,6	4,0	1,7	0,93	0,55

$\Delta H_{cm}^{\circ}$  рассчитывали по закону Гесса с учетом энталпии следующих процессов:



где  $\Delta H_1^{\circ}=\Delta H_2^{\circ}+\Delta H_3^{\circ}-\Delta H_4^{\circ}$ , а  $\Delta H_1^{\circ}$  тождественна с искомой величиной  $\Delta H_{cm}^{\circ}$  для ДАЦ и ТА при 300 К; ТА — триацетин.

Пересчеты полученных величин к другим температурам проводили по формуле Кирхгоффа. Как видно из рис. 3, процесс смешения триацетина с ДАЦ во всей области составов при всех изученных температурах экзотермичен.

При содержании триацетина 40–45 мол. % изотермы зависимости энталпии смешения, рассчитанной на моль смеси, от состава проходят через сильно выраженный минимум при  $-8,5$ – $10,5$  кДж·(моль смеси) $^{-1}$ . Эта величина энталпии смешения компонентов указывает на наличие сравнительно сильного взаимодействия между ними. Путем численного интегрирования кривых  $C_p^{\circ}=f(\ln T)$  на ЭВМ выполнены расчеты энтропии индивидуальных компонентов и ряда их смесей. Для этих расчетов экспериментальные кривые  $C_p^{\circ}=f(T)$  были экстраполированы к  $T=0$  К методом Келлея — Паркса [10], исходя из экспериментальных данных о температурной зависимости теплоемкости ДАЦ и триацетина в области 0–80 К. Энтропию смешения ( $\Delta S_{cm}^{\circ}$ ) за вычетом ее значения при  $T=0$  вычисляли по формуле

$$\Delta S_{cm}^{\circ}=S_{cm}^{\circ}-N_1S_1^{\circ}-N_2S_2^{\circ}, \quad (3)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  — мольные доли ДАЦ и триацетина в заданном образце смеси;

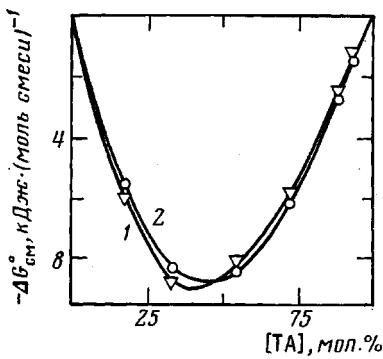


Рис. 5

Рис. 5. Изотермы энергии Гиббса процесса смешения ДАЦ с триацетином в расчете на моль смеси при 220 (1) и 300 К (2)

Рис. 6. Изотермы энергии Гиббса процесса смешения ДАЦ с триацетином в расчете на моль полимера при 220 (1), 260 (2), 280 (3) и 300 К (4)

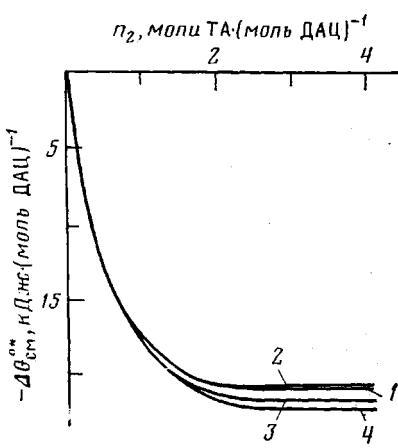


Рис. 6

$S_{cm}^{\circ}$ ,  $S_1^{\circ}$  и  $S_2^{\circ}$  – мольные энтропии образца смеси и индивидуальных ДАЦ и триацетина соответственно за вычетом значений этих величин при  $T=0$  К. Массы условного моля смеси рассчитывали по формуле  $M_{cm}=N_1M_1+N_2M_2$ , причем за  $MM$  полимера принимали массу его повторяющегося звена.

Как видно из рис. 4, в интервале 220–240 К энтропия смешения ДАЦ с триацетином (за вычетом ее значения при  $T=0$  К) отрицательна во всей области состава с минимумом около 50 мол. % триацетина. Выше 240 К кривые концентрационной зависимости величины  $\Delta S_{cm}^{\circ}$  имеют  $S$ -образную форму, причем  $\Delta S_{cm}^{\circ}$  изменяется от отрицательных значений до положительных. Концентрационные области отрицательной и положительной энтропии резко зависят от температуры. Описанная картина концентрационной и температурной зависимости энтропии смешения ДАЦ с триацетином в основном обусловлена наложением двух факторов: понижением энтропии системы вследствие образования сольватов между функциональными группами ДАЦ и триацетина и увеличением энтропии системы вследствие нарушения межцепного взаимодействия в ДАЦ при его сольватации. По-видимому, при низких температурах и малых концентрациях триацетина преобладает первый фактор. Выше 240 К в одних областях состава преобладает первый фактор, в других второй.

На рис. 5 представлены изотермы зависимости энергии Гиббса процесса смешения  $\Delta G_{cm}^{\circ}$  от состава в расчете на моль смеси. Она рассчитана по концентрационным зависимостям энталпии и энтропии смешения по уравнению Гиббса – Гельмгольца. Как видно из рисунка, максимальное абсолютное значение этой функции соответствует  $\sim 40$  мол. % триацетина. Из сопоставления рис. 3, 4 и 5 ясно, что основной вклад в величину  $\Delta G_{cm}^{\circ}$  вносит энталпия процесса.

На рис. 6 представлены изотермы энергии Гиббса, приходящейся на моль полимера в зависимости от числа молей триацетина ( $\Delta G_{cm}^{\circ*}$ ). Видно, что при содержании  $\sim 2,8$  молей триацетина на моль ДАЦ  $\Delta G_{cm}^{\circ*}$  перестает зависеть от количества триацетина, т. е. примерно при этой концентрации наступает предел растворимости пластификатора в полимере. Для уточнения величины растворимости по формуле (4) было рассчитано изменение химического потенциала триацетина  $\Delta \mu_2^{\circ}$  в процессе смешения в зависимости от числа молей триацетина, приходящихся на моль ДАЦ

$$\Delta \mu_2^{\circ} = \left[ \frac{d(\Delta G_{cm}^{\circ*})}{dn_2} \right]_{T, p, n_1=1}, \quad (4)$$

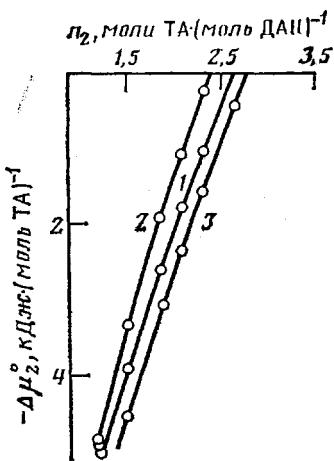


Рис. 7

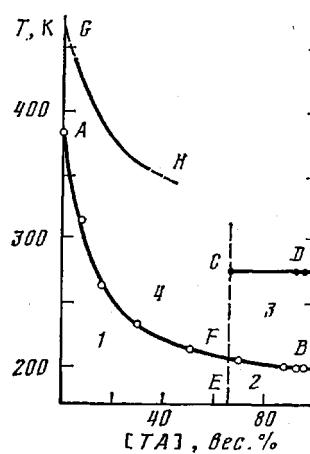


Рис. 8

Рис. 7. Изотермы изменения химического потенциала триацетина при растворении в ДАЦ при 220 (1), 260 (2) и 300 К (3)

Рис. 8. Диаграмма физических состояний системы ДАЦ – триацетин (пояснения в тексте)

где  $n_1$  и  $n_2$  – число молей ДАЦ и триацетина соответственно;  $\Delta\mu_2^\circ = \mu_2^\circ - \mu_{2,0}^\circ$ , где  $\mu_2^\circ$  и  $\mu_{2,0}^\circ$  – химический потенциал индивидуального триацетина и триацетина в растворе данной концентрации.

Результаты расчета представлены на рис. 7. Значение  $\Delta\mu_2^\circ = 0$  отвечает содержанию триацетина в насыщенном растворе. Ввиду этого точки пересечения зависимостей  $\Delta\mu_2^\circ = f(n_2)$  с осью абсцисс указывают на концентрации насыщенных растворов, т. е. на растворимость. Из рис. 7 следует, что в интервале 220–300 К растворимость триацетина в ДАЦ изменяется от 71 до 73 мол. %. Однако, учитывая погрешность расчета, нужно принять для растворимости триацетина при указанных температурах средний результат  $72 \pm 5$  мол. % ( $68 \pm 5$  вес. %), который в пределах указанной погрешности совпадает с растворимостью триацетина в ДАЦ, найденной по энталпии плавления нерастворившейся части пластификатора. Это подтверждает надежность полученных экспериментальных данных и расчетных результатов. По-видимому, то, что не учтена величина  $\Delta S_{cm}^\circ$  при  $T=0$  К, внесло ошибку в величины  $\Delta S_{cm}^\circ$  для  $T > 200$  К, которая слабо влияет на концентрационные зависимости  $\Delta\mu_2^\circ$  при тех же температурах. Обращает на себя внимание слабая зависимость растворимости триацетина в ДАЦ от температуры.

По полученным данным построена диаграмма физических состояний системы ДАЦ – триацетин (рис. 8). На диаграмме кривая  $AFB$  описывает концентрационную зависимость величины  $T_c$  системы;  $CD$  – линия температур плавления  $T_{pl}$  фазы триацетина; пунктир  $CFE$  отделяет растворы триацетина в ДАЦ от гетерогенных смесей. Область 1 диаграммы описывает однофазную систему – стеклообразный раствор триацетина в ДАЦ. Область 2 относится к двухфазным смесям, содержащим стеклообразный раствор триацетина в ДАЦ и стеклообразный или кристаллический пластификатор в зависимости от предыстории образца. Область 3 тоже относится к двухфазным системам: высокоэластическому раствору триацетина в ДАЦ и стеклообразному или кристаллическому триацетину в зависимости от предыстории образца смеси. Для выяснения фазового состава области 4 нужны дополнительные данные о взаимной растворимости триацетина и ДАЦ выше 275 К.

По сведениям [2, с. 30], расстекловывание растворов ТА в ДАЦ наблюдается также по линии  $GH$  диаграммы (рис. 8). По-видимому, оно относится к наиболее упорядоченным областям полимера.

Следует отметить, что существующими, т. е. находящимися в термодинамическом равновесии, являются только высокоэластическая фаза рас-

твора пластификатора в полимере и фаза пластификатора в жидким состоянии или жидкий раствор полимера в пластификаторе (несмотря на то, что между температурами стеклования и плавления переохлажденный жидкий пластификатор термодинамически метастабилен относительно принципиально возможного кристаллического состояния его). Если же хотя бы одна из этих фаз в заданной области температур находится в твердом состоянии, то в зависимости от термической предыстории смеси по кинетическим причинам равновесие за время эксперимента может не установиться.

Ввиду этого приведенные выше данные о термодинамических характеристиках процесса пластификации, в том числе о растворимости пластификатора в полимере, относящиеся к насыщенным растворам при температурах выше их  $T_c$ , следует считать равновесными.

При более низких температурах концентрация пластификатора на границе областей 1 (гомогенной) и 2 (гетерогенной) диаграммы состояния (рис. 8) практически остается такой же, как при  $T_c$  насыщенного раствора (точка  $F$  диаграммы).

В заключение отметим, что растворимость триацетина в ДАЦ высока и триацетин — весьма эффективный пластификатор ДАЦ (уже 10 вес.% его понижают  $T_c$  полимера на 95 К, 20 вес.% — на 135 К, а  $T_c$  насыщенного раствора на 180 К ниже температуры стеклования ДАЦ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тиниус К. Пластификаторы. М.—Л.: Химия, 1964.
2. Малинин Л. Н. Эфироцеллюзные пластмассы. М.: Химия, 1978, с. 6.
3. Мочалов А. Н., Хлюстова Т. Б., Малинин Л. Н. В кн.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1982, с. 60.
4. Рабинович И. Б., Хлюстова Т. Б., Мочалов А. Н., Кокурина Н. Ю. Журн. физ. химии, 1983, т. 57, № 11, с. 2867.
5. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
6. Зеленев Ю. В., Глазков В. И. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 1, с. 16.
7. Aziz K., Shinouda H. G. Faserforsch. und Textiltechn., 1973, B. 24, № 12, S. 510.
8. Nakamura K. Кабунси Караку, 1956, v. 13, № 130, p. 47.
9. Кирьянов К. В., Хлюстова Т. Б. В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. по термодинамике орган. соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1982, с. 157.
10. Kelley K. K., Parks G. S., Huffman H. M. J. Phys. Chem., 1929, v. 33, № 11, p. 1802.

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

Поступила в редакцию  
8.XII.1983

#### PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF MIXTURES OF CELLULOSE DIACETATE WITH TRIACTINE AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE MIXING PROCESS

Rabinovich I. B., Pet'kov V. I., Zarudaeva S. S.

#### Summary

The thermodynamic properties and compatibility of mixtures of cellulose diacetate with triacetine in the 80-320 K range have been studied by adiabatic and differential calorimetry methods. The sets of isotherms of concentrational dependence of enthalpy, entropy and free energy of mixing processes were drawn.