

УДК 541.64:536.7:547.458.82

**ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
НА ЕГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ СОВМЕСТИМОСТЬ
С ПОЛИВИНИЛНИТРАТОМ**

Тагер А. А., Шильникова Н. И., Сопин В. Ф.,
Марченко Г. Н.

Определены энергии Гиббса смешения двух образцов НЦ, отличающиеся степенью замещения, с поливинилнитратом. Показано, что образец НЦ, содержащий 13,4% азота, не совмещается с поливинилнитратом во всей области составов, а образец, содержащий 12% азота, совмещается с поливинилнитратом только при его содержании в смеси не более 60%.

Одной из первых изученных еще Добри [1] термодинамически совместимых в растворах полимерных систем была система НЦ – ПВА. Впоследствии в работах [2, 3] было показано, что НЦ, содержащая 12% азота, смешивается с ПВА с уменьшением энергии Гиббса. Их смешение сопровождается большими отрицательными значениями энталпии, энтропии и энергии смешения Гиббса, что характерно для термодинамически устойчивых систем полимер – полимер [4–6].

Цель данной работы – изучение термодинамической совместимости НЦ с поливинилнитратом (ПВН) и выяснение влияния на нее степени замещения НЦ.

Использовали НС с содержанием 13,4 и 12% азота с \bar{M}_n соответственно $6,5 \cdot 10^4$ и $9,5 \cdot 10^4$, ПВН имел $\bar{M}_n = 3 \cdot 10^6$.

О термодинамической совместимости полимеров судили по знаку энергии Гиббса смешения, которую определяли методом, предложенным Тагер с сотр. [2–4], для чего экспериментально изучали сорбцию паров ацетона при 298 К и давлении 10^{-3} – 10^{-4} Па на образцах НЦ, ПВН и их смесей, используя сорбционную установку с кварцевыми спиральными весами чувствительностью $(0,2\text{--}0,3) \cdot 10^3$ м/кг. На основании изотерм сорбции рассчитывали энергию Гиббса смешения с ацетоном 10^{-3} кг индивидуальных полимеров и их смесей: ΔG_I , ΔG_{II} и ΔG_{III} . Эти значения подставляли в уравнение

$$\Delta g_x = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_I + \omega_2 \Delta G_{II}), \quad (1)$$

по которому рассчитывали среднюю энергию Гиббса смешения НЦ с ПВН, отнесенную к $1 \cdot 10^{-3}$ кг смеси (ω_1 и ω_2 в уравнении (1) – массовые доли полимеров в композиции).

На рис. 1 и 2 представлены изотермы сорбции паров ацетона (сорбат) на НЦ, ПВН и их смесях (сорбенты) в координатах $x/m - p/p_s$, где x – количество ацетона, m – количество поглощенного сорбента, p/p_s – давление пара ацетона над системой. Начальные участки изотерм в увеличенном масштабе представлены на этих же рисунках.

Изотермы сорбции на НЦ имеют вид S-образных кривых с выпуклым по отношению к оси ординат начальным участкам. Такие изотермы характерны для рыхлоупакованных полимеров, у которых в начальной стадии сорбции одновременно протекают два процесса: заполнение молекулами растворителя имеющихся микропор НЦ и набухание полимера, сопровождающиеся перестройкой его структуры [5]. Изотерма сорбции паров ацетона на ПВН имеет вид вогнутой кривой во всей области p/p_s , что характерно для плотноупакованных полимеров. Для смесей, содержащих большие количества НЦ, сохраняются S-образные изотермы; по мере увеличения в смеси содержания ПВН выпуклый участок на изотермах ис-

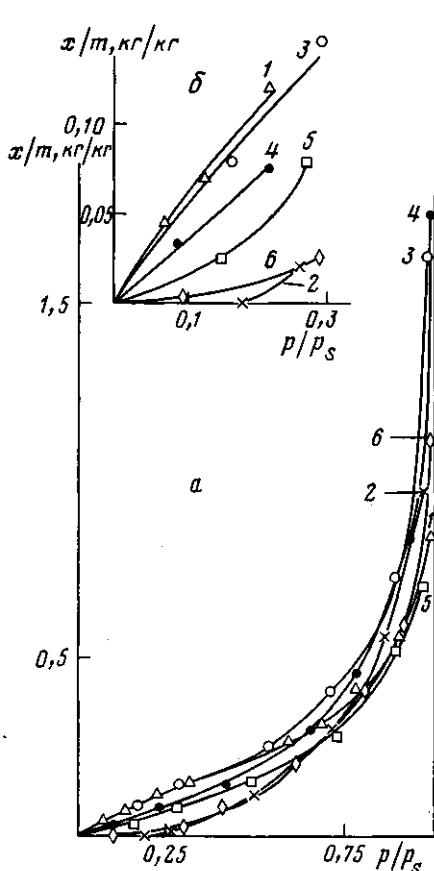


Рис. 1

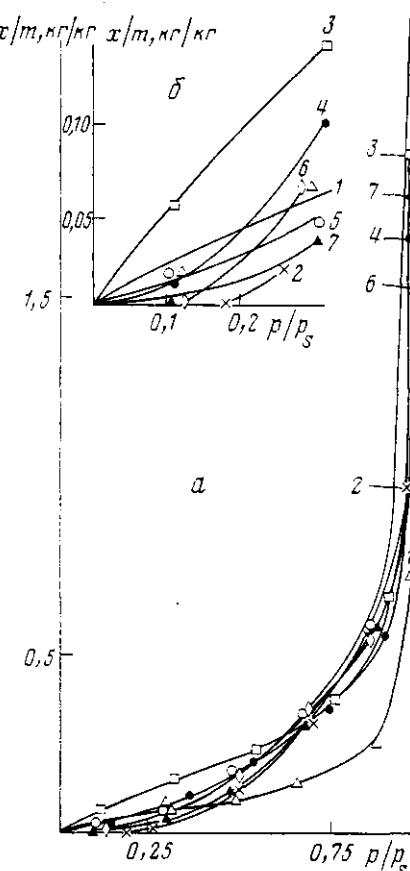


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции паров ацетона на НЦ (12% N), PVN и их смесей (а) и начальные участки изотерм в увеличенном масштабе (б): 1 – НЦ (12% N), 2 – PVN, 3 – 26% PVN, 4 – 37% PVN, 5 – 47% PVN, 6 – 60% PVN

Рис. 2. Изотермы сорбции паров ацетона на НЦ (13,4% N), PVN и их смесей (а) и начальные участки изотерм в увеличенном масштабе (б): 1 – НЦ (13,4% N), 2 – PVN, 3 – 5% PVN, 4 – 19% PVN, 5 – 43% PVN, 6 – 60% PVN, 7 – 88% PVN

чезает. Последовательность в расположении изотерм, т. е. сорбционная способность смеси, зависит от рыхлости структуры и химического строения полимера. В начальной стадии сорбции наибольшая сорбционная способность наблюдается у НЦ, а в конечной стадии – у PVN. Поэтому изотермы сорбции пересекаются.

На основании изотерм сорбции по уравнению

$$\Delta\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln p/p_s \quad (2)$$

были рассчитаны разности химических потенциалов μ_1 , 1 г ацетона в фазе набухшего полимера (или смеси полимеров) и μ_1^0 1 г чистого ацетона $\Delta\mu_1$. По уравнению Гиббса – Дюгема рассчитывали разности удельных химических потенциалов полимерного компонента $\Delta\mu_2$ [4] и по уравнению

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2 \quad (3)$$

рассчитывали средние энергии Гиббса смешения НЦ, PVN и их смесей с ацетоном. В уравнении (3) ω_1 и ω_2 – массовые доли ацетона и полимера соответственно в смеси полимер – ацетон.

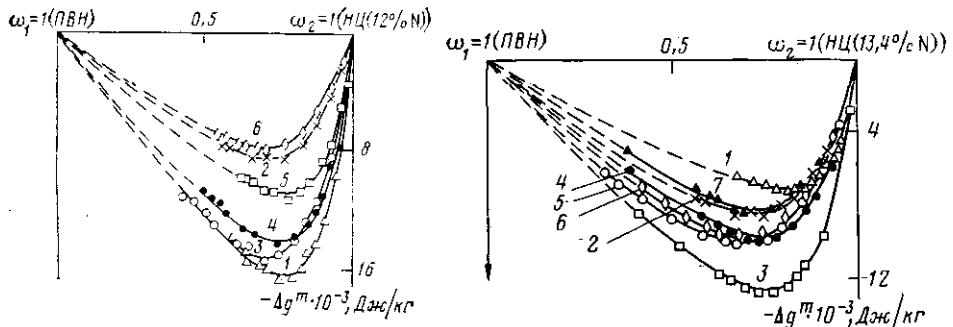


Рис. 3

Рис. 4

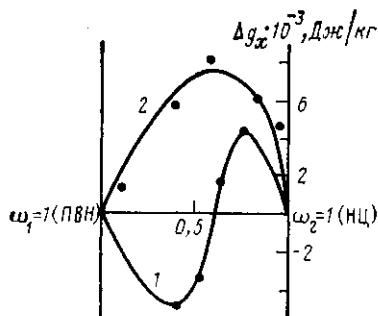


Рис. 5

Концентрационная зависимость Δg^m для обеих систем представлена на рис. 3 и 4. Все кривые лежат в отрицательной области, что свидетельствует о самопроизвольном процессе растворения или набухания НЦ в ацетоне, и выпуклы книзу. Это говорит о термодинамической устойчивости образующихся растворов. Из рис. 3 видно, что ниже всех проходит кривая для НЦ и значительно выше кривая для ПВН. Следовательно, НЦ, содержащая 12% N, имеет большее сродство к ацетону, чем ПВН. По мере увеличения в композициях содержания ПВН сродство их к ацетону уменьшается, а кривая для смеси, содержащей 60% ПВН, лежит даже выше кривой для самого ПВН.

Из сравнения рис. 3 и 4 видно, что кривая для НЦ с содержанием азота 13,4% проходит значительно выше, чем для низкоазотной НЦ и выше чем для ПВН. Кривые для смесей лежат ниже кривых для НЦ и ПВН, т. е. смеси имеют большее сродство к ацетону, чем сами полимеры. При этом с увеличением количества ПВН в смесях сродство их к ацетону возрастает (кривые 2 и 3), а затем уменьшается.

На рис. 3 и 4 приведены значения средних энергий смешения Δg^m , отнесенные к 1 г раствора. Касательные к этим кривым в точке $\omega_2=1$ отсекают на оси ординат отрезки, равные ΔG_I , ΔG_{II} и ΔG_{III} . Подставляя их значения в уравнение (1), получаем значение средних энергий смешения полимеров друг с другом. Эти данные представлены на рис. 5, из которого следует, что для системы НЦ (13,4% N) – ПВН кривая во всей области составов лежит в положительной области, а для системы НЦ (12% N) – ПВН $\Delta g_x < 0$ в области, обогащенной ПВН, и $\Delta g_x > 0$ в области, обогащенной НЦ.

На основании полученных данных были рассчитаны параметры взаимодействия Флори – Хаггинса $\chi_{2,3}$. Расчет проводили по уравнению [6]

$$\ln a_i = \ln \varphi_i + (1-\varphi_i) + (1-\varphi_i)(\chi_{1,2}\varphi_2 + \chi_{1,3}\varphi_3) - \chi_{2,3}\varphi_2\varphi_3,$$

где a_i – активность растворителя в трехкомпонентной системе полимер – полимер – растворитель; φ_1 , φ_2 и φ_3 – объемные доли растворителя и обоих полимеров в этой системе соответственно; $\chi_{1,2}$ и $\chi_{1,3}$ – параметры взаимодействия каждого полимера с растворителем в бинарной системе полимер – растворитель.

Параметр $\chi_{2,3}$ для систем НЦ – ПВН

Система	ПВН, %	$\chi_{2,3}$	Система	ПВН, %	$\chi_{2,3}$
НЦ (12% N) – ПВН	26	1,61	НЦ (13,4% N) – ПВН	5	7,21
	37	1,20		19	1,54
	60	-0,39		43	1,41
				60	0,15

Из таблицы следует, что для системы НЦ (13,4% N) – ПВН $\chi_{2,3} > 0$ во всей области составов, а для системы НЦ (12% N) – ПВН в области составов, обогащенных НЦ, $\chi_{2,3} > 0$, а в области составов, обогащенных ПВН, $\chi_{2,3} < 0$.

Представленный материал свидетельствует о существенном различии в поведении систем НЦ – ПВА и НЦ – ПВН. Первая система является собой пример смеси с очень хорошим термодинамическим средством компонентов. Термодинамическая совместимость НЦ с ПВН зависит от степени замещения НЦ. Высокоазотная НЦ ни при каких составах не совмещается с ПВН ($\Delta g_x > 0$, $\chi_{2,3} > 0$). Низкоазотная НЦ совмещается с ПВН только при его содержании в смеси более 60 вес. %. К сожалению, в литературе отсутствуют данные о термодинамическом взаимодействии низкомолекулярных аналогов изученных полимеров. Но можно предположить, что энергия взаимодействия между группами NO_2 и $\text{O}-\overset{\text{||}}{\text{C}}-\text{CH}_3$,

больше, чем между группами NO_2-NO_2 . Об этом, в частности, свидетельствуют энталпии смешения некоторых соединений. Так, смешение нитроглицерина с нитрометаном при эквимольном соотношении компонентов сопровождается выделением тепла, равным 377 Дж/моль, а при смешении нитроглицерина с ацетоном $\Delta H = 1506$ Дж/моль [7]. Отсюда можно сделать вывод о том, что НЦ энергетически более выгодно смешивается с соединениями, содержащими карбонильные группы, чем с соединениями, содержащими группы NO_2 . Поэтому ПВН и НЦ склонны к образованию двухфазных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dobry A., Boyer-Kawenoki F. // J. Polymer. Sci. 1947. V. 2. № 1. P. 90.
2. Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2690.
3. Tager A. A., Sholohovitc T. I., Bessonov J. S. // Europ. Polymer. J. 1975. V. 11. № 4. P. 321.
4. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд., перераб. М., 1978. 544 с.
5. Тагер А. А., Цилиногкина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
6. Scott R. L. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 3. P. 279.
7. Белоусов В. П., Морачевский А. Г., Панов М. Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л., 1981. 263 с.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
15.I.1988

INFLUENCE OF THE DEGREE OF SUBSTITUTION OF CELLULOSE NITRATE ON ITS THERMODYNAMIC COMPATIBILITY WITH POLYVINYLNITRATE

Tager A. A., Shil'nikova N. I., Sopin V. F., Marchenko G. N.

Summary

Gibbs energies of mixing of two samples of cellulose nitrate of different degree of substitution with polyvinylnitrate have been determined. The cellulose nitrate sample containing 13.4% of nitrogen is noncompatible with polyvinylnitrate in all the range of compositions, while that containing 12% of nitrogen is compatible with polyvinylnitrate only for its content in mixture being $\leq 60\%$.