

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Бряткие сообщения

Том (Б) XXXI

1989

№ 4

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

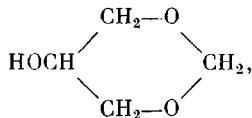
УДК 541.64 : 536.7 : 547.458.82

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО К ФОРМАЛЬГЛИЦЕРИНУ

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

Система нитратцеллюлоза (НЦ) — формальглицирин (ФГ) была изучена в работе [1]. Авторы исследовали высокоориентированные волокна НЦ с содержанием азота 12,87 и 13,4% (степень замещения равна 2,54 и 2,72 соответственно). Качественно было обнаружено, что волокна НЦ набухают в ФГ тем сильнее, чем выше температура. Начиная примерно с 343 К наблюдается сублимация ФГ, и волокно сжимается. Рентгенографически показано, что высокоориентированные образцы НЦ имеют кристаллическую структуру. Текстуррентгенограммы характерны и для образцов, содержащих от 24 до 38% ФГ, однако они отличаются от рентгенограмм НЦ. В результате авторы пришли к выводу, что при концентрации $\text{ФГ} < 24\%$ образуются твердые растворы внедрения; при $c > 84\%$ происходит деструктурирование и полное растворение НЦ в ФГ, а в промежуточной области составов образуется двухфазная система. Было сделано предположение об образовании молекулярного комплекса между НЦ и ФГ. Природа комплекса и связей, за счет которых он образуется, в работе не обсуждалась.

ФГ, структурная формула которого приведена ниже



представляет собой жидкость, способную к образованию межмолекулярных водородных связей с ацетальными и эфирными кислородом макромолекул НЦ, а также с группами ОН низкозамещенной НЦ, что и является причиной комплексообразования между НЦ и ФГ.

Цель настоящей работы — определение термодинамического сродства НЦ и ФГ, способствующего образованию между ними комплексов.

Были взяты два образца НЦ, содержащие 12 и 13,4% N. Определение энергии Гиббса смешения Δg_x способами, применяемыми для растворов полимеров в низкокипящих жидкостях, в данном случае затруднено из-за низкого давления пара ФГ. Поэтому был использован метод, предложенный Тагер и сотр. для систем полимер — полимер, подробно описанный в работах [2—4]. Экспериментально изучали изотермическую последова-

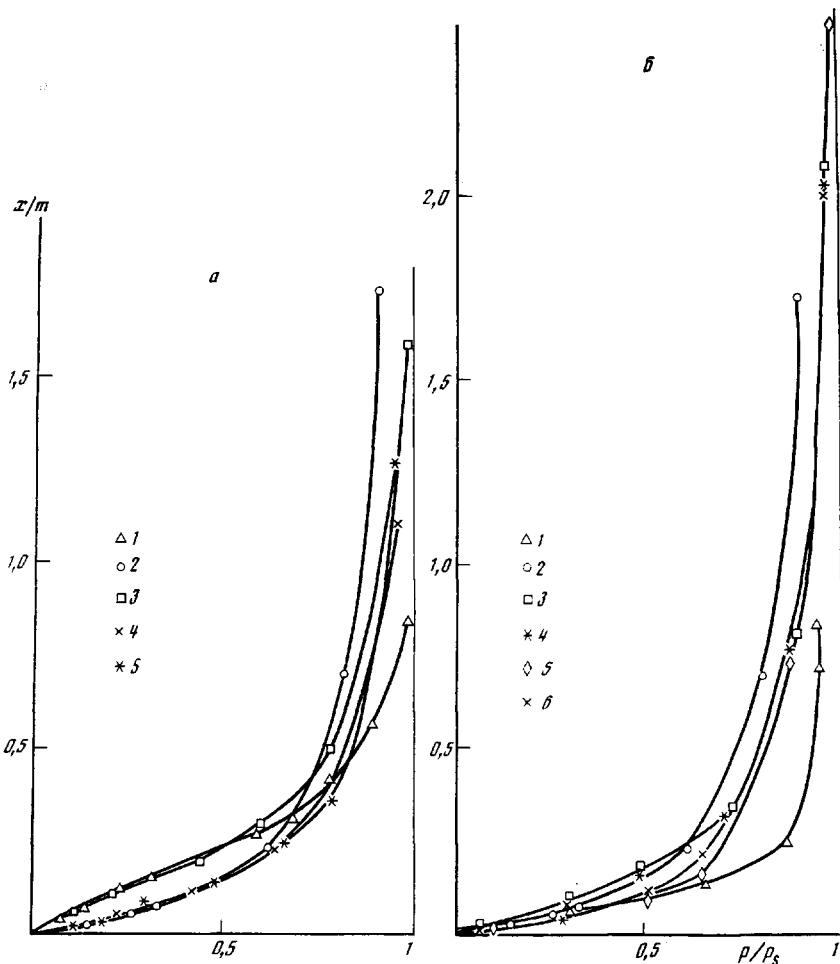


Рис. 1. Изотермы сорбции паров ацетона образцами НЦ, ФГ и их смесями. Здесь и на рис. 2: а: 1 – НЦ (12% Н), 2 – ФГ, 3 – 13% ФГ, 4 – 59% ФГ, 5 – 72% ФГ; б: 1 – НЦ (13,4% Н), 2 – ФГ, 3 – 23% ФГ, 4 – 39% ФГ, 5 – 61% ФГ, 6 – 81% ФГ

тельную сорбцию паров ацетона на пленках пластифицированной и непластифицированной НЦ и на ФГ. Методика приготовления пленок и сорбционных измерений описана в работе [5].

На рис. 1 приведены изотермы сорбции паров ацетона образцами НЦ, смесями ее с ФГ и чистым ФГ. Для НЦ с 12% Н они имеют вид S-образных кривых с выпуклыми начальными участками, что характерно для полимеров с рыхлой молекулярной упаковкой. Для НЦ с 13,4% Н выпуклый участок на изотермах отсутствует. Это указывает на более плотную молекулярную упаковку высокозатонной НЦ, что, по-видимому, является одной из причин ее плохой растворимости.

На основании этих изотерм по методике, описанной в работах [2–4], рассчитывали средние энергии Гиббса смешения НЦ, ФГ и их смесей с ацетоном, которые представлены на рис. 2, а по ним рассчитывали величины энергий Гиббса смешения с ацетоном НЦ ΔG_{II} , ФГ ΔG_I и их смесей ΔG_{III} . Полученные значения подставляли в уравнение

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

где ω_1 и ω_2 – весовые доли ФГ и НЦ пластифицированной композиции.

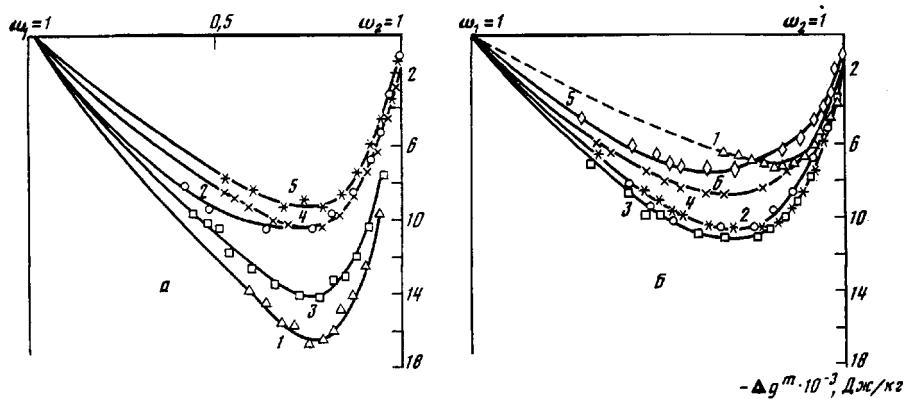


Рис. 2

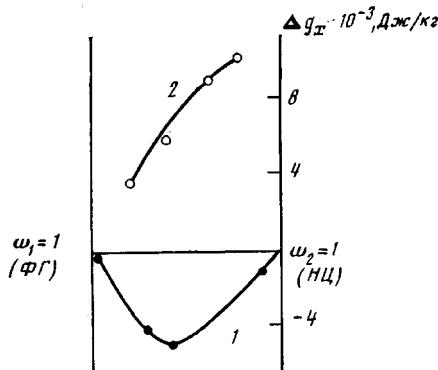


Рис. 3

Концентрационная зависимость Δg_x представлена на рис. 3, из которого следует прямо противоположное поведение НЦ разной степени замещения. Так, для НЦ, содержащей 12% N во всей области составов $\Delta g_x < 0$, т. е. она неограниченно смешивается с ФГ. Для системы НЦ (13,4% N) — ФГ в области составов от 20 до 80% ФГ $\Delta g_x > 0$. Это отвечает двухфазной системе, которую в этой области составов наблюдали авторы работы [1].

ЛИТЕРАТУРА

- Свиридов А. Ф., Мясникова Р. М., Сопин В. Ф. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 4. С. 698.
- Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2690.
- Tager A. A., Sholohovitc T. I., Bessonov J. S. // Europ. Polymer J. 1975. V. 11. № 4. P. 321.
- Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М., 1978. 544 с.
- Тагер А. А., Шильников Н. И., Сопин В. Ф., Марченко Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
9.III.1988