

УДК 541.64:536.7:543.544:547.458.82

© 1990 г. И. С. Тюкова, А. А. Тагер, Э. В. Морозов,
Ю. Г. Лаврикова

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ,
ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Методом обращенной газовой хроматографии определены параметры взаимодействия Флори – Хаггинаса ацетона, метилацетата и метиленхлорида с НЦ разной степени замещения при температурах ниже температуры стеклования полимеров. Учет влияния объема пробы, скорости газа-носителя и толщины полимерной пленки позволили получить значения χ_1 , согласующиеся с литературными данными.

В последнее время для изучения термодинамики взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями широко используют метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ). Обычно исследуют полимеры в высокоэластическом состоянии при температуре опыта на 50° выше температуры стеклования, когда диффузия молекул растворителя в полимер протекает достаточно быстро и наблюдается равновесная сорбция.

Однако в литературе имеются немногочисленные данные о применении этого метода к исследованию термодинамики взаимодействия растворителей со стеклообразными полимерами, такими как ПВХ, ПММА, ПС [1], полисульфон [2], поливинилтриметилсилан [3].

Представляет интерес выяснить возможность применения метода ОГХ для изучения взаимодействия растворителей с НЦ – полимером, который в принципе не может быть в высокоэластическом состоянии.

Для исследования использовали два образца НЦ с различным содержанием азота. Высокоазотный НЦ содержал 13,4% N и имел среднечисленную молекулярную массу $M_n = 6,5 \cdot 10^4$. Низкоазотный образец содержал 12,4% азота и имел $M_n = 9,5 \cdot 10^4$. Растворителями служили ацетон, метилацетат и метиленхлорид, которые очищали по стандартным методикам [4]. Они не содержали примесей в пределах точности хроматографического анализа.

Исследования проводили на газовом хроматографе «Хром-42» с детектором по теплопроводности при температурах 330–350 К. Газом-носителем служил гелий.

Использовали колонки длиной 120 и диаметром 0,3 см. В качестве твердого носителя применяли Хроматон-N-AW. Полимеры наносили на него медленным испарением из раствора. Содержание полимера в насадке определяли путем прокаливания и взвешивания пробы. Использовали колонки, содержащие 21,50; 9,66; 6,80% НЦ (12,4% N) и 10,10% НЦ (13,4% N).

Жидкости в колонку вводили с помощью микроширица. Определение истинного времени удерживания проводили по отношению к времени удерживания воздуха. Абсолютный удерживаемый объем рассчитывали общепринятым способом [5] по уравнению

$$V_g^0 = \frac{273,2v_\alpha(t_R - t_0)}{T_p m} \cdot \frac{p_0 - p_{H_2O}}{p_0} \cdot \frac{3}{2} \left[\frac{(p_1/p_0)^2 - 1}{(p_1/p_0)^3 - 1} \right], \quad (1)$$

где t_R и t_0 – время удерживания сорбата и несорбирующегося компонента; v_α – скорость потока газа-носителя, измеряемая цепным расходомером; T_p – температура расходомера; m – масса неподвижной фазы в колонке; p_1 , p_0 – давление на входе и выходе колонки; p_{H_2O} – давление паров воды при температуре расходомера.

На рис. 1 представлены типичные хроматограммы, полученные при введении различных количеств растворителя в колонку. Для всех изучен-

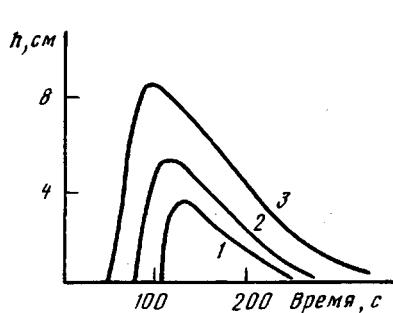


Рис. 1

Рис. 1. Хроматограммы ацетона на НЦ (12,4% N), $T=353\text{ K}$, $v_a=12,9 \text{ см}^3/\text{мин}$, $[НЦ]=6,8\%$ при объемах растворителя 2 (1); 4 (2) и $6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ (3)

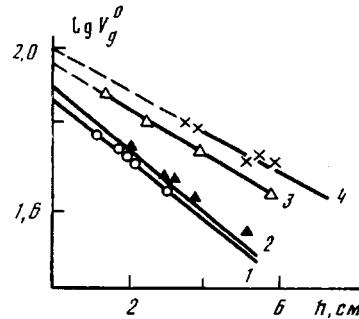


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg V_g^0$ метилацетата от высоты пика на НЦ (12,4% N), при скорости газа-носителя 18,5 (1); 15,4 (2); 14,9 (3) и 8,0 $\text{cm}^3/\text{мин}$ (4), $[НЦ]=6,8\%$; 353 K

ных систем пики несимметричны и имеют сильно размытый «тыл». Высота пика отражает объем введенного растворителя. При увеличении объема вводимого растворителя положение максимума хроматографического пика смещается в сторону меньших времен удерживания. Следовательно, в условиях опыта не достигается состояния бесконечного разбавления системы полимер — сорбат, т. е. не соблюдается закон Генри. Поэтому для получения результатов, отвечающих идеальным условиям, проводили экстраполяцию к нулевому значению объема растворителя.

На рис. 2 приведены определенные из хроматограмм значения V_g^0 в зависимости от высоты пика для нескольких скоростей газа-носителя. В полулогарифмических координатах эти зависимости имеют вид прямых, что позволяет провести экстраполяцию к $h \rightarrow 0$. Видно также, что прямые $\lg V_g^0 - h$ расположены тем выше, чем меньше скорость газа-носителя. Такая зависимость свидетельствует о том, что в процессе опыта равновесие не достигается. Для получения равновесных результатов проводили вторую экстраполяцию — на нулевое значение скорости газа-носителя, как это показано на рис. 3 для трех растворителей.

Для выяснения вопроса о соотношении процессов растворения и адсорбции растворителя были проведены опыты с использованием насадок, содержащих разное количество неподвижной полимерной фазы. Представленные на рис. 4 данные свидетельствуют о влиянии толщины полимерной пленки на величину V_g^0 . Следовательно, наряду с процессом растворения сорбата в полимерной пленке имеет место его адсорбция на поверхности. По методике работы [6] было проведено разделение вкладов в V_g^0 , обусловленных растворением и адсорбцией. Результаты расчетов представлены в таблице, из которой следует, что в условиях опыта преобладающий вклад в V_g^0 вносит процесс растворения сорбатов. При сорбции метилацетата и ацетона доля адсорбционного вклада с ростом температуры значительно уменьшается. Она практически не меняется при сорбции метиленхлорида — наиболее плохого из трех исследованных растворителей.

Удельные удерживающие объемы сорбатов на НЦ (12,4% N), обусловленные адсорбцией и растворением

Сорбат	V_g^0 (растворение)		V_g^0 (адсорбция)	
	333 K	353 K	333 K	353 K
Метилацетат	125,0	110,0	22,5 (15 %)	9,0 (8 %)
Ацетон	91,0	152,0	49,5 (35 %)	7,0 (4 %)
Метиленхлорид	36,0	20,0	15,0 (29 %)	8,0 (29 %)

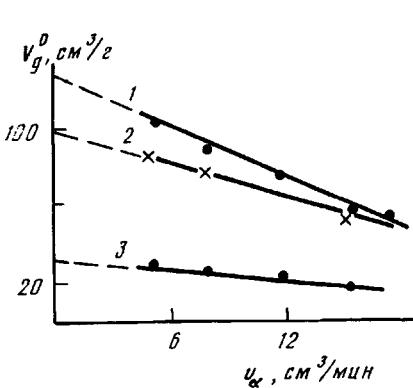


Рис. 3

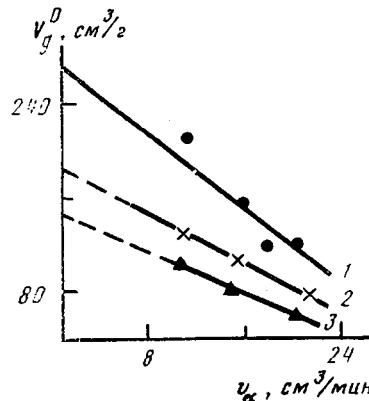


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость экстраполированных на нулевую высоту пика значений V_g^0 ацетона (1), метилацетата (2) и метиленхлорида (3) от скорости газа-носителя на НЦ (12,4% N), [НЦ]=6,8%; 353 К

Рис. 4. Зависимость V_g^0 ацетона от скорости газа-носителя на насадках с содержанием НЦ (12,4% N) 6,8 (1), 9,7 (2) и 21,5% (3), 333 К

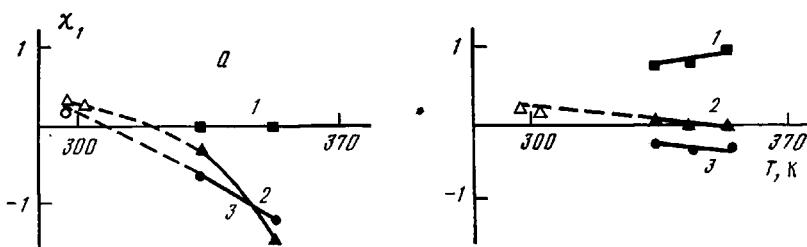


Рис. 5. Температурная зависимость параметра взаимодействия χ_1 НЦ (12,4% N) (а) и НЦ (13,4% N) (б) с метиленхлоридом (1), ацетоном (2) и метилацетатом (3). Светлые точки – данные работ [8, 9]

На основании исправленных значений V_g^0 рассчитывали параметр взаимодействия Флори – Хаггинса для систем НЦ – растворитель, используя уравнение, предложенное Патерсоном [7]:

$$\chi_1 = \ln\left(\frac{273,2Rv_2}{p_1^0 V_g^0 v_1}\right) - \left(1 - \frac{v_1}{\bar{M}_2 v_2}\right) - \frac{p_1^0}{RT} (B_{\parallel} - v_1), \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; v_2 , \bar{M}_2 – удельный объем и средняя ММ полимера; p_1^0 , v_1 , B_{\parallel} – давление насыщенного пара, мольный объем и второй вириальный коэффициент растворителя при температуре опыта T .

На рис. 5 представлена температурная зависимость χ_1 , рассчитанного по уравнению (2). К сожалению, в литературе отсутствуют данные для χ_1 изученных нами систем в диапазоне температур 330–350 К, но имеются данные при более низких температурах [8, 9]. Эти данные обозначены на рис. 5 светлыми точками. Из рисунка видно, что литературные и полученные нами результаты ложатся на одну кривую.

Параметр χ_1 для систем НЦ – ацетон и НЦ – метилацетат становится более отрицательным с повышением температуры, а для системы НЦ – метиленхлорид он, напротив, с температурой возрастает. Эти данные говорят о том, что наименьшим сродством к обоим эфирам целлюлозы обладает метиленхлорид, который является плохим растворителем НЦ. При переходе к ацетону и метилацетату сродство увеличивается. Сопоставление данных для двух образцов НЦ показывает, что высокоазотный НЦ имеет меньшее сродство ко всем растворителям, чем низкоазотный.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что при учете влияния всех факторов, искажающих экспериментальные данные, метод ОГХ может быть успешно применен для изучения термодинамики взаимодействия стеклообразного НЦ с растворителями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tait P. J. T., Abushihada A. M. // Polymer. 1977. V. 18. № 8. P. 810; Tait P. J. T., Abushihada A. M. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 5. P. 918.
2. Dangayach K. C. A., Bonner D. C. // Polymer Europ. Sci. 1980. V. 20. № 1. P. 59.
3. Ямпольский Ю. П., Калюжный Н. Э. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2201.
4. Вайсбергер А., Прокшаузэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. // Органические растворители. М., 1958. С. 520.
5. Вигдергауз М. С. // Расчеты в газовой хроматографии. М., 1978. С. 246.
6. Киселев А. В., Иогансен А. В., Сакодынский К. И. // Физикохимическое применение газовой хроматографии. М., 1973. С. 256.
7. Patterson D., Tewari T. B., Schreiber H. P., Guillet J. E. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 3. P. 356.
8. Тагер А. А., Шильникова Н. И., Сопин В. Ф., Марченко Г. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 246.
9. Orwoll R. A. // Rubber Chem. and Technol. 1977. V. 50. P. 451.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
16.08.89

I. S. Tyukova, A. A. Tager, E. V. Morozov, Yu. G. Lavrikova

THERMODYNAMIC PARAMETERS OF INTERACTION OF CELLULOSE NITRATE WITH SOLVENTS OBTAINED BY REVERSED GAS CHROMATOGRAPHY METHOD

S u m m a r y

Flory-Huggins parameters of interaction of acetone, methyl acetate and methylene chloride with cellulose nitrate having various degrees of substitution below T_g of a polymer have been determined by reversed gas chromatography method. Taking into account the probe volume, the gas-carrier rate and thickness of the polymer film one can obtain the χ_{ij} values coinciding with literature data.