

УДК 541.64:547.458.82

© 1991 г. Н. А. Якунин, А. П. Морыганов, Б. Н. Мельников

ИЗУЧЕНИЕ ПРИЧИН НЕАДДИТИВНОСТИ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ НА ТРИАЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗУ

С использованием калориметрического и спектрофотометрического методов изучена сорбция триацетатным волокном компонентов разбавленного водного раствора бензилового спирта. Определены вклады в общую величину отклонения экспериментального значения температуры стеклования волокна от рассчитанного аддитивного значения факторов, связанных с избирательной сорбцией волокнообразующим полимером растворителя, увеличением предела совместимости водно-спиртовой смеси с полимером и ослаблением межмолекулярного взаимодействия в сорбированном волокном смеси. Выявлена корреляция между величинами отклонения температуры стеклования волокна в водно-спиртовых смесях от аддитивных значений и величинами теплот взаимодействия различных спиртов с водой. Предложено использовать значения тепловых эффектов взаимодействия растворителей с водой в качестве термодинамического критерия при целенаправленном выборе водно-органических смесей, проявляющих значительный неаддитивный эффект пластифицирующего действия.

При обработке в водной среде материалов из ацетатов целлюлозы, относящихся к умеренно гидрофильным полимерам, часто возникает необходимость их дополнительной обратимой пластификации (например, в условиях крашения). Одним из вариантов решения данной проблемы является введение в воду небольших добавок специально подобранных растворителей [1]. Действие таких водно-органических сред основано на избирательном поглощении полимерным материалом из смеси органического компонента, оказывающего на полимер более эффективное пластифицирующее воздействие, чем вода.

Нередко водно-органические смеси действуют на полимеры более эффективно, чем безводные растворители [2, 3, 5]. Предполагается, что компоненты водно-органических смесей могут взаимодействовать с различными активными центрами в ацетатах целлюлозы с образованием связей различной физической природы [2, 3]. Такая селективная сорбция компонентов обусловливает увеличение предела совместимости смесей с полимерами по сравнению с индивидуальными жидкостями, что может служить причиной возрастания уровня пластификации полимеров [4] или улучшения их растворимости [5].

Вместе с тем до настоящего времени не изучен вопрос о влиянии взаимодействия между компонентами водно-органических смесей на эффективность их пластифицирующего действия. Существенная роль данного фактора и целесообразность использования его в практических целях отмечены в работах [6–8] по пластификации ПВХ смесями пластификаторов.

Цель настоящей работы — определение вкладов различных факторов в суммарное пластифицирующее действие водно-спиртовых смесей на триацетатное (ТАЦ) волокно.

Объектами исследования служили комплексные ТАЦ-нити, предварительно обработанные в растворе моющего препарата и подвергнутые экстракционной очистке четыреххлористым углеродом в аппарате Сокслета. В качестве растворителей использовали очищенные и тщательно обезвоженные пропиловый, бутиловый и бензиловый спирты.

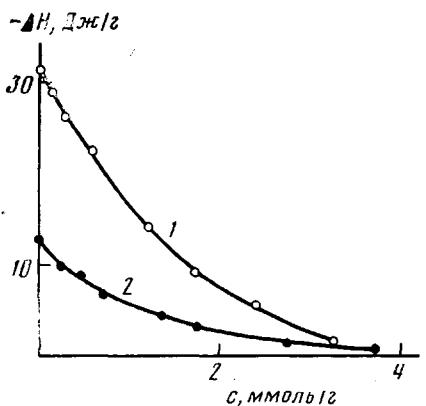


Рис. 1

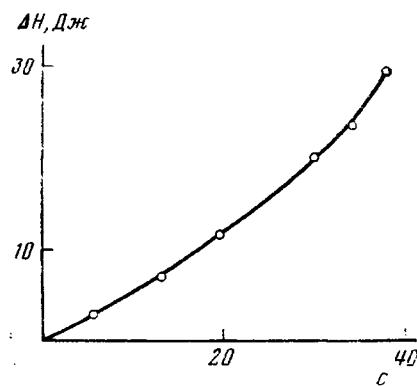


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость интегральной теплоты набухания ТАЦ-волокон в бензиловом спирте (1) и в воде (2) от содержания жидкости в волокнистом материале

Рис. 2. Концентрационная зависимость (концентрация *c* – в ммоль/100 г раствора) интегральной теплоты растворения бензилового спирта в воде при 298 К

Термомеханический анализ ТАЦ-нитей в жидкких средах проводили на видоизмененных весах Каргина при скорости нагревания 5 К/мин.

Измерение тепловых эффектов набухания ТАЦ-волокон в воде, бензиловом спирте, а также в их смеси, теплот взаимодействия спиртов с водой проводили в высокоточувствительном адиабатическом калориметре [9]. Кондиционирование образцов волокон до заданного содержания влаги и растворителя производили по известной методике [10].

Величину сорбции ТАЦ-волокном бензилового спирта из разбавленного водного раствора определяли путем измерения оптической плотности растворителя в растворе до и после погружения в него волокнистого материала. Анализ растворов проводили на спектрофотометре «Specord M-40» в области максимального поглощения излучения при длине волны 257 нм [11].

Параллельно в этих же условиях измеряли тепловой эффект взаимодействия волокон с водно-спиртовой смесью

$$\Delta H = K_1 a + K_2 b + \Delta h \quad (1)$$

Определяемый интегральный тепловой эффект взаимодействия ТАЦ-волокон с бинарной смесью ΔH зависит от количества связываемых полимером бензилового спирта *a* и воды *b* [12], а также содержит вклад Δh , обусловленный концентрационными изменениями в растворе при избирательной сорбции одного из компонентов [13]. Постоянные K_1 и K_2 выражают отношение интегрального теплового эффекта набухания ТАЦ-волокон соответственно в бензиловом спирте и в воде к максимальному количеству связываемых жидкостей. Эти величины рассчитывали на основе экспериментальных зависимостей интегральных тепловых эффектов взаимодействия ТАЦ-волокон с водой и бензиловым спиртом от содержания жидкостей в волокнистом материале (рис. 1). С целью более точной экстраполяции экспериментальных кривых на ось концентраций полученные зависимости приводили к координатам $\Delta H - \frac{1}{c}$.

Значения теплоты разбавления находили из концентрационной зависимости теплоты растворения бензилового спирта в воде при 298 К (рис. 2) на основе полученных из сорбционных измерений данных по изменению содержания растворителя в растворе.

Количество воды, связываемой ТАЦ-волокнами в условиях сорбционного равновесия с водно-спиртовой смесью, рассчитывали по соотношению (2), полученному преобразованием уравнения (1)

$$b = \frac{\Delta H - \Delta h - K_1 a}{K_2} \quad (2)$$

Оценку погрешностей рассчитанных в работе величин проводили в соответствии с имеющимися рекомендациями [14].

На рис. 3 приведены экспериментальные кривые, характеризующие изменение температуры стеклования ТАЦ-волокна в смесях спиртов с водой. Резкое снижение значений температуры стеклования наблюдается уже в области разбавленных растворов спиртов в воде. Водно-органические смеси на основе бензилового спирта, начиная с соотношения спирта и воды 0,2 : 99,8, пластифицируют волокно более эффективно, чем безводный растворитель. При малой доле бензилового спирта в смеси

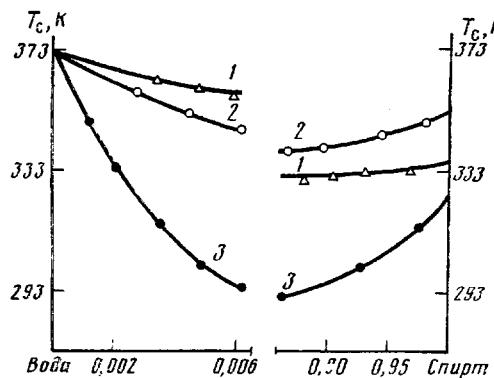


Рис. 3

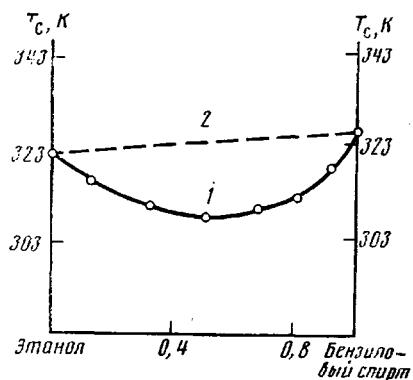


Рис. 4

Гор. 3. Зависимости температуры стеклования ТАЦ-волокна от мольной доли спиртов в водно-органических смесях пропанол:вода (1), бутанол:вода (2), бензиловый спирт:вода (3)

Гор. 4. Экспериментальная (1) и аддитивная (2) зависимости температуры стеклования ТАЦ-волокна от мольной доли бензилового спирта в смеси с этианолом

0,006 экспериментальное значение температуры стеклования ТАЦ-волокна составляет 298 К, что на 73 К меньше значения, рассчитанного по аддитивной схеме, которая предполагает неизменность состава компонентов в сорбированной полимером смеси по отношению к жидкой среде.

С целью выяснения причин появления у смеси бензиловый спирт — вода значительного неаддитивного эффекта пластифицирующего действия изучена сорбция ТАЦ-волокном бензилового спирта и воды из индивидуальных жидкостей, а также из их смеси (мольная доля растворителя 0,006) при 298 К. В таблице приведены средние значения характеристик взаимодействия ТАЦ-волокон с водой, бензиловым спиртом и их смесью, рассчитанные по результатам пяти параллельных измерений.

Преобладающее содержание бензилового спирта в поглощаемой полимером водно-органической смеси (мольная доля растворителя 0,682) свидетельствует о высокой степени избирательной сорбции волокнистым материалом растворителя ($K_p=114$). Сравнение количеств воды и бензилового спирта, связываемых ТАЦ-волокном при набухании в индивидуальных жидкостях, с суммарным поглощением компонентов из раствора (4,18 ммоль/г волокна) указывает на увеличение предела совместимости водно-спиртовой смеси с полимером.

Для оценки вклада количественных (увеличение совместимости) и качественных (замена воды на растворитель) изменений в составе сорбированной волокнистым материалом смеси в неаддитивный эффект пластификации рассчитывали величину снижения температуры стеклования ТАЦ-волокна, пластифицированного водно-спиртовой смесью установленного состава ΔT_c^{cm} , по формуле

$$\Delta T_c^{\text{cm}} = a(\Delta T_{\text{сп}}/c_{\text{сп}}) + b(\Delta T_b/c_b), \quad (3)$$

где $\Delta T_{\text{сп}}$, ΔT_b — снижение температуры стеклования ТАЦ-волокна соот-

Величина снижения температуры стеклования ΔT_c , значения теплоты набухания $-\Delta H$ триацетатных волокон и количества связанных ими жидкостей c_s в различных средах

Среда	$\Delta T_c, \text{К}$	$-\Delta H, \text{Дж/г}$	$c_s, \text{ммоль/г}$
Вода	69±2	12,8±0,3	3,94±0,17
Бензиловый спирт	116±3	31,5±0,8	3,69±0,14
Бензиловый спирт : вода = 0,006 : 0,994	143±3	31,2±0,7	2,85±0,20 1,33±0,32

Примечание. Температура стеклования ТАЦ-волокна на воздухе составляет 441 К.

вественно в среде бензилового спирта и воды; $c_{\text{сп}}$, $c_{\text{в}}$ — количество бензилового спирта и воды, связанных ТАЦ-волокном при набухании в данных жидкостях; a , b — количество бензилового спирта и воды, связанных ТАЦ-волокном в условиях поглощения из смеси.

Рассчитанное значение ΔT_c^{cm} составляет 111 К, что на 43 К меньше аддитивного и на 32 К больше экспериментального значений. Таким образом, вклад факторов, обусловленных избирательной сорбцией растворителя и увеличением совместимости водно-спиртовой смеси с волокнообразующим полимером, составляет $\sim 55\%$ общей величины неаддитивного эффекта пластификации.

Дальнейшее снижение температуры стеклования ТАЦ-волокна от рассчитанного значения до экспериментального следует связывать, на наш взгляд, с неаддитивностью межмолекулярных взаимодействий в трехкомпонентной системе ТАЦ — бензиловый спирт — вода по отношению к бинарным системам ТАЦ — бензиловый спирт и ТАЦ — вода. Эндотермический тепловой эффект взаимодействия бензилового спирта и воды свидетельствует о том, что в образуемой ими жидкой смеси и соответственно в сольватированном данной смесью полимере происходит уменьшение суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия. Согласно теории свободного объема [15, 16], ослабление взаимодействия между компонентами пластифицирующей смеси приводит к уменьшению энергии, необходимой для образования в сольватированном смесью полимере единицы свободного объема. Это увеличивает среднюю удельную эффективность пластифицирующего действия бензилового спирта ($\Delta T_{\text{сп}}/c_{\text{сп}}$) и воды ($\Delta T_{\text{в}}/c_{\text{в}}$) в тройной системе. Действие данного фактора, не учитываемого формулой (3), и является причиной возрастания неаддитивного пластифицирующего эффекта.

Следует отметить, что и описанные выше факторы, связанные с избирательной сорбцией растворителя и увеличением совместимости водно-спиртовой смеси с полимером, также в значительной мере могут определяться ослаблением межмолекулярного взаимодействия в смеси пластифицирующих жидкостей [17, 18]. В связи с этим целесообразно рассмотреть взаимосвязь между какой-либо характеристикой межмолекулярного взаимодействия компонентов смесей спирт — вода, например, теплотой их взаимодействия ΔH и величиной неаддитивного эффекта δT_c пластификации ТАЦ-волокна в водно-спиртовых средах. Соответствующие данные приведены ниже (мольная доля спирта в смеси 0,006).

Растворитель	Пропанол	Бутанол	Бензиловый спирт
ΔH , кДж/моль	0,42	1,74	2,92
δT_c , К	40	24	73

Сопоставление значений тепловых эффектов взаимодействия спиртов с водой и величин отклонения температуры стеклования ТАЦ-волокна в их смесях от аддитивных значений указывает на существование между ними определенной корреляции: чем хуже взаимодействует растворитель с водой (возрастание эндотермичности смешения), тем больше неаддитивный пластифицирующий эффект при действии их смеси. Эта корреляция соблюдается во всем интервале составов водно-спиртовых смесей. Таким образом, определяемые калориметрическим методом величины тепловых эффектов взаимодействия растворителей с водой могут выступать в качестве удобного термодинамического критерия для предварительной оценки способности водно-органических смесей к проявлению неаддитивного эффекта пластифицирующего действия [19].

С использованием разработанного подхода была оценена пластифицирующая способность водно-органических смесей на основе триацетина. Данный растворитель, обладающий достаточно высоким индивидуальным пластифицирующим действием на ацетаты целлюлозы [20, 21], представляет интерес в качестве интенсификатора процессов крашения ацетилцеллюлозных материалов, в которых используются водные и водно-паровые обработки.

Значение теплоты взаимодействия триацетина с водой ($\Delta H = -2,75$ кДж/моль) свидетельствует о существенном ослаблении межмолекулярного взаимодействия в их смесях. Соответственно величина неаддитивного пластифицирующего действия смеси триацетин — вода (мольная доля растворителя 0,006) составляет 64 К. На основе использования разбавленных водных растворов триацетина, обладающих высоким пластифицирующим действием, разработана интенсифицированная технология периодического крашения ацетилцеллюзных материалов [22].

Следует отметить особенности пластифицирующего действия водно-спиртовых смесей по сравнению с чисто органическими средами. На рис. 4 приведены кривые, характеризующие изменение температуры стеклования ТАЦ-волокна во всем интервале составов смеси бензилового и этилового спиртов. Сопоставление с рис. 2 показывает, что замена воды на более эффективный по индивидуальному пластифицирующему действию этиловый спирт способствует снижению неаддитивного эффекта пластификации ТАЦ-волокна в спиртовой смеси. Величина максимального отклонения температуры стеклования волокна от аддитивного значения в смеси спиртов составляет лишь 18 К. Величина теплового эффекта взаимодействия бензилового спирта с этиловым ($\Delta H = 1,04$ кДж/моль) указывает на то, что ослабление межмолекулярного взаимодействия в данной смеси выражено не так резко, как в водно-спиртовых смесях. Это связано, по-видимому, с более значительной ролью дисперсионных сил в чисто органических средах по сравнению с водно-органическими.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Мельников Б. Н., Блиничева И. Б. Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов. М., 1978. 304 с.
- Наймарк Н. И., Кособуцкая А. А., Ландышиева В. А., Миронов Д. П. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 2. С. 139.
- Пакшвер А. Б., Копылова Г. К. // Журн. прикл. химии. 1951. Т. 24. № 10. С. 1052.
- Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 224 с.
- Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., 1971. 372 с.
- Яльмова Н. Б., Богданов А. П., Кузнецов В. Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. № 7. С. 1109.
- Барашков О. К., Барштейн Р. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2538.
- Овчинников Е. Ю., Мосеева Е. М., Жихаревич Л. Б., Манушин В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 548.
- Якунин Н. А., Баранов А. В., Морыганов А. П., Мельников Б. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 660.
- Тагер А. А., Домбек Ж. С. // Коллоид. журн. 1953. Т. 15. № 1. С. 69.
- Катышев Н. М., Морыганов А. П. // Изв. вузов. Технология текстил. пром-сти. 1980. № 5. С. 67.
- Куриленко О. Д., Яковкина Е. А. // Коллоид. журн. 1960. Т. 22. № 3. С. 282.
- Карасев Н. Е., Дымарчук И. П., Мищенко К. П. // Журн. прикл. химии. 1966. Т. 39. № 10. С. 2301.
- Новицкий П. В., Зограф И. А. Оценка погрешностей результатов измерений. Л., 1985. 248 с.
- Kanig G. // Kolloid.-Z. 1963. B. 190. № 1. S. 1.
- Липатов Ю. С. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 2. С. 332.
- Овчинников Е. Ю. Дис. ... канд. хим. наук. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1983. 176 с.
- Старобинец Г. Л. // Успехи химии. 1956. Т. 25. № 8. С. 1502.
- Якунин Н. А. // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново, 1989. С. 408.
- Петьев В. И., Малинин Л. Н., Зарудаева С. С., Рабинович И. Б. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. «Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных». Владимир, 1985. С. 108.
- Колпакова Г. В., Сдобникова О. А., Ченборисова Л. Я. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. «Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных». Владимир, 1985. С. 102.
- Якунин Н. А., Морыганов А. П., Колычева А. А., Баринова Л. М. // Текстиль. пром-сть, 1988. № 10. С. 56.

N. A. Yakunin, A. P. Moryganov, B. N. Mel'nikov

**STUDY OF REASONS OF THE NONADDITIVE CHARACTER
OF PLASTICIZING ACTION OF WATER-ALCOHOL MIXTURES
ON CELLULOSE TRIACETATE**

S u m m a r y

Sorption of components of the dilute aqueous solution of benzyl alcohol with the cellulose triacetate fiber has been studied by calorimetric and spectrophotometric methods. The contributions into the total value of the deviation of the experimental value of T_g from the calculated additive value of factors related with the selective sorption of a solvent by the fiber-forming polymer, with increase of the limit of compatibility of the water-alcohol mixture with a polymer and weakening of the intermolecular interaction in the mixture sorbed by the fiber were determined. The correlation between values of the deviation of T_g from the additive values and the heats of interaction of the alcohol components with water was shown. The values of such heat effects were proposed to be used as the thermodynamic criterion of the choice of the water-organic mixtures manifesting the essential nonadditive effect of the plasticizing action.