УДК 541.64:547.458.82:532.72

© 1991 г. Ш. А. Азизов, Л. А. Садыкова

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СМЕСЯХ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНОМ В ПРОЦЕССЕ ДИФФУЗИИ НИТРОМЕТАНА

Исследовано взаимодействие диацетата целлюлозы, поли-2-метил-5-винилпиридина и их смесей с нитрометаном методом интервальной сорбции. Рассчитан параметр взаимодействия Флори – Хаггинса. Концентрационная зависимость данного параметра указывает на существование специфических взаимодействий в системе полимер – растворитель в области высоких концентраций нитрометана. Кинетические кривые сорбции для диацетата целлюлозы и смесей, содержащих до 40% поли-2-метил-5-винилпиридина, при высоких относительных давлениях паров сорбата обнаруживают экстремум, вырождающийся при повторных циклах сорбции – десорбции. Наличие экстремума связано со структурными перестройками в полимерной матрице в присутствии растворителя, что подтверждается результатами рентгеноструктурного исследования.

Необходимость исследования процессов структурообразования в пленках, волокнах и других материалах из целлюлозы и ее производных вызвана широким их использованием в народном хозяйстве. Интенсивность структурообразования обеспечивается высокой жесткостью макроцепей производных целлюлозы. Уровень структурообразования при этом сильно зависит от природы растворителя.

Ранее было описано [1] гидротермическое самоудлинение аморфного диацетата целлюлозы (**ДАЦ**), которое трактовалось Флори [2] как прямое доказательство образования нематической фазы в системе полужестких молекул. Такой процесс представляет собой один из самых сильных эффектов спонтанного упорядочения полимеров, энергетика которого в свою очередь была рассмотрена в работе [3]. Кроме того, были получены сведения о подобных процессах в системах нитроцеллюлоза – этилацетат [4] и ДАЦ – нитрометан [5]. В последнем случае исследования проводили методами рентгенографии и ДТА.

В настоящей работе методом сорбции исследовано взаимодействие нитрометана с ДАЦ, поли-2-метил-5-винилпиридином (**ПМВП**) и их смесями и рассмотрено изменение структуры образцов в процессе сорбции как следствие этого взаимодействия.

Гомополимеры ДАЦ и ПМВП с $M=1{,}8\cdot10^5$ и $7{,}0\cdot10^4$ соответственно, а также и их смеси использовали в работе в виде пленок толщиной ~90 мкм, полученных методом изотермического испарения общего растворителя ТГФ с полиэтиленовой подложки при 298 К. От остатков растворителя пленку освобождали сушкой в вакууме до постоянного веса. Плотность полученных таким образом пленок определяли пикнометрически.

Сорбционные измерения проводили на спиральных весах Мак-Бена с чувствительностью кварцевых пружин $0{,}41\cdot10^3$ кг/м [6].

Использовали нитрометан квалификации ч.д.а., $d^{25}=1140$ кг/м^3, $T_{кип}=374{,}2$ К.

Рентгеновские исследования проводили с помощью рентгеновского аппарата ДРОН-3,0.

Все исследованные нами образцы обладали достаточно высокой сорбционной способностью по отношению к нитрометану. При этом сорбционная способность ДАЦ была несколько выше, чем ПМВП. Измеренная при $p/p_s=0{,}9$, она изменялась от 30% – для ПМВП и до 45% – для ДАЦ, что свидетельствовало о более высоком термодинамическом сродстве нитрометана к ДАЦ, чем к ПМВП. Смеси занимали промежуточное положение. Для оценки взаимодействия между полимерными компонентами рас-

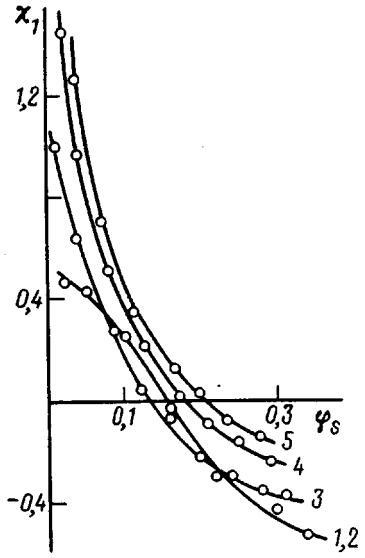

Рис. 1

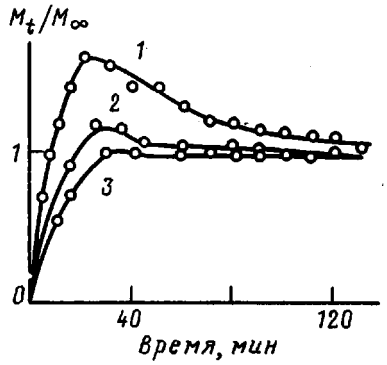

Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость параметров взаимодействия Флори – Хаггинса χ_1 в различных системах: *1* – ДАЦ – нитрометан, *2* – ДАЦ+ПМВП (20%) – нитрометан, *3* – ДАЦ+ПМВП (40%) – нитрометан, *4* – ДАЦ+ПМВП (60%) – нитрометан, *5* – ПМВП – нитрометан

Рис. 2. Кинетические кривые сорбции нитрометана ДАЦ при p/p_s=0,9: *1* – исходная, *2*, *3* – после соответствующих циклов сорбции – десорбции

считывали среднюю свободную энергию смешения полимеров друг с другом Δg_x [7], положительный знак которой по всей исследованной области составов показывает термодинамическую неустойчивость смесей в присутствии нитрометана. Несовместимость сегментов ДАЦ и ПМВП в присутствии нитрометана приводит к их взаимному отталкиванию и к последующей агрегации сегментов одинаковой химической природы. В данном случае компоненты смесей лучше взаимодействуют с нитрометаном, чем между собой.

Взаимодействие полимеров с растворителем было оценено с помощью параметра Флори — Хаггинса χ_1.

Зависимость χ_1 от концентрации φ_s нитрометана, представленная на рис. 1, характеризуется уменьшением величины данного параметра с ростом концентрации нитрометана для всех исследованных образцов, а отрицательные значения χ_1, наблюдавшиеся нами при больших φ_s нитрометана, свидетельствуют о специфических взаимодействиях функциональных групп полимеров с растворителем. Подобное взаимодействие нитрометана с ПМВП может происходить благодаря азоту пиридинового кольца, а для ДАЦ оно осуществляется по незамещенным гидроксильным группам [5]. В последнем случае возможно образование ЖК-фазы в растворе [8—11]. Одним из фактов, подтверждающих ориентационные перестройки в ацетатах целлюлозы под влиянием паров растворителей, является аномальный характер кривых набухания [11]. Другим доказательством подобных перестроек может служить аномалия сорбции, выраженная в виде экстремума на кинетических кривых [6].

Анализ кинетических кривых сорбции показывает, что в зависимости от давления паров нитрометана наблюдаются три типа сорбции. При небольших давлениях имеет место фиковская сорбция нормального типа. При повышении давления паров сорбата наблюдается сначала S-образная, а затем и аномальная сорбция, характеризующаяся появлением

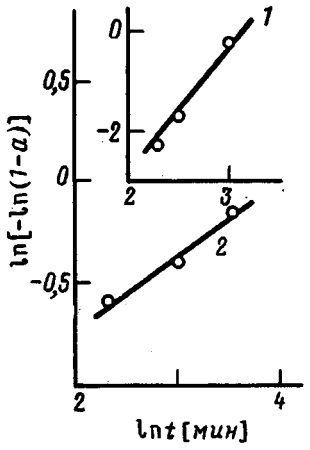

Рис. 3. Кинетические кривые сорбции нитрометана в координатах уравнения Аврами: *1* – ДАЦ, *2* – ДАЦ – ПМВП (20%)

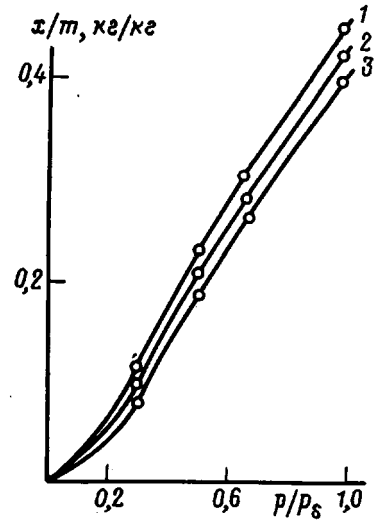

Рис. 4. Изотермы сорбции нитрометана ДАЦ: *1* – исходная; *2*, *3* – после соответствующих циклов сорбции – десорбции

максимума на кинетических кривых (рис. 2). Этот тип сорбции наблюдается нами только для ДАЦ и смеси ДАЦ с 20% ПМВП и отсутствовал на кинетических кривых сорбции нитрометана гомо-ПМВП и смесями, содержащими 40, 60 и 80% ПМВП.

Известно, что отклонения от законов Фика при сорбции полимерами низкомолекулярных веществ возникают либо вследствие релаксационных эффектов, либо в результате структурных изменений, вызываемых сорбированным веществом [12]. В набухшем ДАЦ нитрометан играет не только роль кинетического стимулятора фазового перехода из аморфного в нематическое состояние [13], но и участвует непосредственно в образовании упорядоченной фазы [9], т. е. при определенной концентрации нитрометан блокирует межмолекулярные водородные связи [14], увеличивая сегментальную подвижность макроцепей и облегчая тем самым их разворачивание.

Ниспадающая ветвь экстремальной кинетической кривой сорбции может быть описана уравнением Аврами [15] (рис. 3)

$$\frac{M_{макс}-M_t}{M_{макс}-M_\infty} \equiv 1-x=\exp(-kt^n),$$

где $1-x$ – доля аморфного вещества, сохраняющегося в образце спустя время t; k и n – постоянные, связанные со скоростью кристаллизации и типом зародышеобразования. В этой части кривой происходит постепенная десольватация макромолекул ДАЦ, которая должна приводить к преимущественным взаимодействиям полимер – полимер по свободным ацетатным группам [9] и, следовательно, к усилению процесса ориентации. Данный процесс подобен эффекту «антипластификации» [13].

Рассчитанные по уравнению Аврами значения параметра n составляют 2,4 для ДАЦ, 0,37 для ДАЦ – ПМВП (20% ПМВП), что свидетельствует о гетерогенном характере зародышеобразования в ДАЦ и об отсутствии процессов кристаллизации в ДАЦ – ПМВП (20% ПМВП). Появление максимума на кинетической кривой для данного образца смеси, по-видимому, можно связать лишь с уплотнением полимерной матрицы в присутствии нитрометана. При повторных циклах сорбции – десорбции макси-

мум на кинетических кривых сорбции постепенно вырождается (рис. 2).

Для уточнения характера структурообразования исследуемые образцы подвергли рентгеноструктурному анализу. В спектрах исследованных образцов после цикла сорбции — десорбции нитрометана было обнаружено смещение кристаллических рефлексов при $2\theta=12{,}25$ и $24{,}75°$ для ДАЦ и $2\theta=12{,}90$ и $24{,}69°$ для ДАЦ — ПМВП (20% ПМВП), свидетельствующее об уменьшении межплоскостных расстояний и, следовательно, о некотором уплотнении в полимерах после удаления нитрометана. Кроме того, для ДАЦ характерно увеличение интенсивности кристаллических рефлексов после повторных циклов сорбции — десорбции, в то время как для ДАЦ — ПМВП (20% ПМВП) такого эффекта не наблюдалось.

Итак, усиленная ориентация макромолекул ДАЦ в присутствии нитрометана способствует развитию процессов кристаллизации, в результате чего конечная структура полимера отличается от исходной. Процессы кристаллизации ДАЦ не могут, однако, реализоваться в смесях ДАЦ с ПМВП, что, по-видимому, связано с несовместимостью данных компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Majury T. J., Welland K. J.* // Simposio internazionale di chimica macromoleculare. Roma, 1954. P. 354.
2. *Flory R. J.* // Roc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. P. 60.
3. *Бельникевич Н. Г., Бресткин Ю. В., Волосатов В. Н., Френкель С. Я.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 119.
4. *Чалых А. Е., Попова Е. Д.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 727.
5. *Тимофеева Т. Н., Толкунова Е. В.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 669.
6. *Малкин А. Я., Чалых А. Е.* Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. 304 с.
7. *Тагер А. А.* Физикохимия полимеров. 3-е изд. М., 1978. 534 с.
8. *Moor W. R.* // J. Polymer Sci. 1964. V. 132. № 4. P. 89.
9. *Тимофеева Г. Н., Аверьянова В. М.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2268.
10. *Тимофеева Г. Н.* // Физическая модификация полимеров/Под ред. Гембицкого Л. С. Саратов, 1983. С. 28.
11. *Тимофеева Г. Н., Аверьянова В. М.* // Тез. докл. V Конф. соц. стран по жидким кристаллам. Одесса, 1983. С. 149.
12. *Роджерс К.* Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., 1968. С. 229.
13. *Frenkel S. J.* // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1977. V. 58. P. 195.
14. *Козлов П. В., Папков С. П.* Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 224 с.
15. *Манделькерн Л.* Кристаллизация полимеров. М., 1968. С. 224.

Ташкентский государственный университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию 26.09.90