

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ МЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

© 1993 г. С. Ш. Раширова, Н. Л. Воропаева, Т. Д. Калантарова, А. А. Тагер

Институт химии и физики полимеров Академии наук Узбекистана
700128 Ташкент, Октябрьский район, проспект 50-лет УзССР, 7а

Поступила в редакцию 22.05.92 г.

Методом статической сорбции изучена термодинамическая совместимость метилцеллюзы и поливинилпирролидона. Изученные полимеры совместимы в области составов, приближающихся к чистым компонентам, и при соотношениях, близких 1 : 1. При соотношениях, близких к 1 : 2, системы теряют устойчивость.

При изготовлении композиционных полимерных материалов на основе различных по химическому строению полимеров возникает вопрос об их термодинамической совместимости и термодинамической устойчивости образующихся систем. Эти факторы определяют важнейшие физико-химические свойства полимерных смесей и являются критерием их стабильности во времени [1, 2]. К настоящему времени накоплен огромный экспериментальный и теоретический материал по совместимости полимерных систем, растворимых в различных органических растворителях, тогда как сведения о поведении смесей полимеров, растворимых в воде, ограничены [3-10].

Цель настоящей работы – оценка термодинамической совместимости метилцеллюзы (МЦ) и поливинилпирролидона (ПВП).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термодинамическую совместимость МЦ и ПВП оценивали величиной и знаком энергии Гиббса их смешения Δg_x , которую рассчитывали по методу, предложенному в работе [3] с использованием уравнения

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

где ΔG_I , ΔG_{II} и ΔG_{III} – энергии Гиббса растворения 1 г первого, второго полимера и их смеси в общем растворителе; ω_1 и ω_2 – весовые доли полимеров в смеси. Для определения этих величин экспериментально изучали сорбцию паров воды на образцах индивидуальных полимеров и их смесях разного состава.

В качестве объектов исследования выбраны ПВП с $M = 1.08 \times 10^4$ и МЦ с $M = 3.5 \times 10^5$. ПВП использовали без дополнительной очистки и фракционирования, учитывая узкое ММР изучаемого образца. МЦ фракционировали по стандартной методике [11]. Воду перегоняли дважды.

Смеси полимеров в соотношениях 2 : 8, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 8 : 2 готовили смешением 2%-ных

водных растворов МЦ и ПВП при комнатной температуре. Пленки получали формированием из растворов на ПЭ-подложке с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 2 - 3 сут методом медленного испарения. От избытка растворителя пленки сушили под давлением 10^{-3} Па при 25°C до постоянной массы. Толщина пленок 30 - 50 мкм. При подготовке образцов к сорбционным исследованиям особое внимание было обращено на полное удаление остатков растворителя. С этой целью образцы сушили сначала при остаточном давлении 1.0 Па до постоянной массы, а затем при давлении 10^{-3} Па и $T = 298$ К непосредственно в сорбционной установке.

Для всех систем экспериментально определяли давление пара воды над растворами полимеров. Использовали весовой вариант статической сорбции, который позволяет одновременно измерить количество поглощенного полимером пара и равновесное давление этого пара над образовавшимся раствором. Для этого использовали сорбционную установку, схема которой приведена в работе [3].

Перед проведением опытов исследуемые полимеры и воду предварительно обезгаживали. Обезгаживание сорбентов проводили их эвакуированием при остаточном давлении 10^{-3} Па до постоянной массы. Обезгаживание растворителя осуществляли двух-, трехкратным замораживанием с последующим оттаиванием и одновременным эвакуированием замороженной жидкости при остаточном давлении 10^{-3} Па.

Опыты по сорбции проводили при 298 К и остаточном давлении воздуха 10^{-3} Па. Для этого пары предварительно обезгаженного растворителя подавали на образец последовательно увеличивающимися порциями. После подачи паров с помощью катетометра В-630, позволяющего делать замеры с точностью 50 мкм, следили за расстоянием кварцевых пружин.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ

Экспериментальные данные обрабатывали согласно работе [3] с привлечением ЭВМ. Суммарная относительная погрешность величины X / m (равновесное количество сорбированного вещества (воды) 1 г полимера) не превышала 3%, а относительная систематическая погрешность в измерении давления пара (p_s – давление насыщенного пара растворителя при температуре опыта) не превышала 0,1%. Погрешность в определении величин $\Delta g''$ и ΔG , составляла 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров воды МЦ, ПВП и их смесей в различных соотношениях в координатах: равновесное количество паров воды (X), поглощенное 1 г полимера или смеси, X / m – равновесное относительное давление пара воды p / p_s . На рис. 2 в увеличенном масштабе приведены начальные участки изотерм сорбции.

Как видно из рис. 1 и 2, изотермы имеют S-образный вид с выпуклым вверх начальным участком, характерный для рыхлоупакованных стеклообразных полимеров [4] и часто наблюдаемый для гидрофильных сильно полярных полимеров [12]. Начальный участок отвечает стеклообразному состоянию системы полимер–вода, на котором происходят одновременно процессы физической адсорбции воды в неплотностях упаковки полимера и набухания последнего, которые разделить невозможно. При больших значениях p / p_s система переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние, и основную роль играет термодинамическое средство воды к полимеру [4].

Из рис. 1 и 2 видно, что наибольшую сорбционную способность по отношению к воде во всей области p / p_s имеет ПВП, наименьшую – МЦ. Смеси всех составов занимают промежуточное положение. При этом обращает на себя внимание немонотонное изменение сорбционной способности смесей с составом. Так, системы МЦ : ПВП состава 2 : 8 и 1 : 2 образуют практически одну кривую. Значительно ниже проходят изотермы для смесей состава 1 : 1 и 2 : 1, которые также очень близки между собой; от них существенно отличается кривая для системы состава 8 : 2, расположенная ниже всех смесей. Скачкообразный характер изменения сорбционной способности смесей свидетельствует о немонотонном изменении термодинамического средства ПВП и МЦ друг к другу.

На основании полученных данных по сорбции паров воды образцами МЦ, ПВП и их смесей были рассчитаны разность химических потенциалов воды в растворе и чистом растворителе $\Delta \mu_1$, разность химических потенциалов полимерного компонента $\Delta \mu_2$ и средняя удельная энергия Гиббса растворения МЦ, ПВП и их смесей в воде для

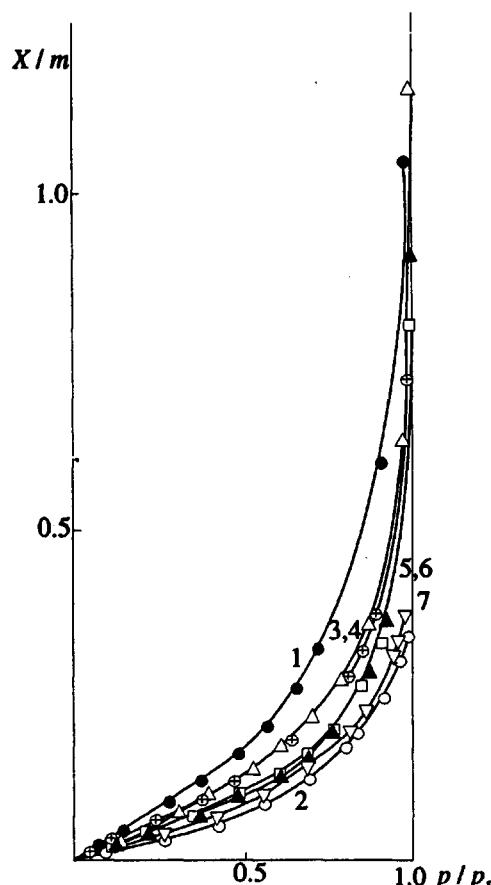


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды образцами ПВП (1), МЦ (2) и их смесями состава МЦ : ПВП = 2 : 8 (3), 1 : 2 (4), 1 : 1 (5), 2 : 1 (6), 8 : 2 (7).

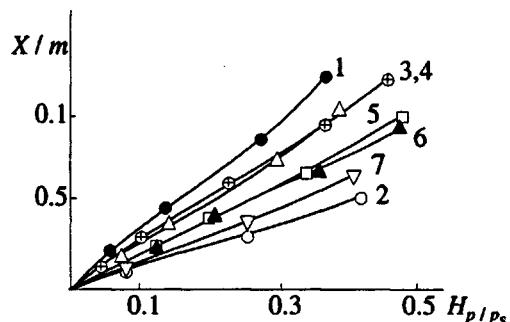


Рис. 2. Начальные участки изотерм сорбции паров воды образцами ПВП (1), МЦ (2) и их смесей состава МЦ : ПВП = 2 : 8 (3), 1 : 2 (4), 1 : 1 (5), 2 : 1 (6), 8 : 2 (7).

растворов разных концентраций. Полученные результаты представлены на рис. 3 в виде зависимости $\Delta g''$ от массовой доли полимера (или смеси) в растворе. В исследованной области составов на всех кривых отчетливо выражен минимум. Поскольку МЦ, ПВП и их смеси неограниченно растворяются в воде, считали возможным экстраполировать кривые к началу координат $\omega_1 = 1$. Все

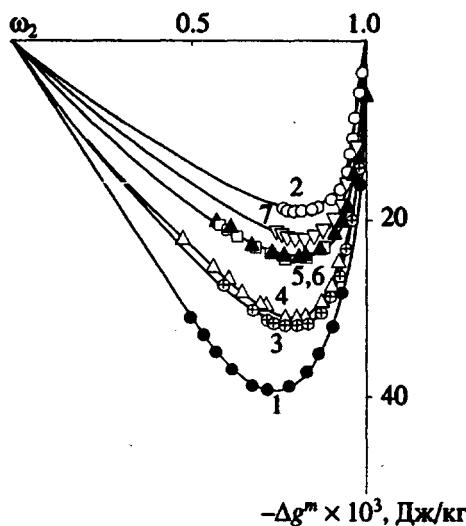


Рис. 3. Зависимость средней энергии Гиббса растворения в воде от состава раствора для ПВП (1), МЦ (2) и их смесей состава МЦ : ПВП = 2 : 8 (3), 1 : 2 (4), 1 : 1 (5), 2 : 1 (6), 8 : 2 (7).

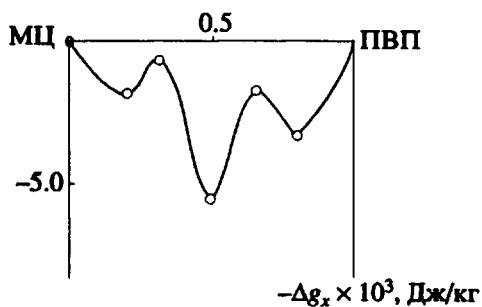


Рис. 4. Зависимость средней энергии Гиббса смешения МЦ с ПВП Δg_x от состава полимерной композиции.

кривые лежат в отрицательной области значений Δg^u и обращены выпуклостями вниз, что наблюдается для гомогенных самопроизвольно образующихся растворов. В соответствии с расположением изотерм термодинамическое сродство к воде (отрицательные значения Δg^u) – наибольшее для ПВП и наименьшее – для МЦ. Смеси занимают промежуточное положение, и для них сродство к воде возрастает с увеличением содержания ПВП в системе немонотонно.

Энергия Гиббса смешения МЦ с ПВП отрицательна для смесей всех изученных составов (рис. 4): $\Delta g_x < 0$, т.е. смешение полимеров сопровождается уменьшением энергии Гиббса. При этом зависимость $\Delta g_x = f(\omega_2)$ состоит из нескольких участков: в области составов, близких к соотношению 1 : 1, а также при больших содержаниях одного из компонентов смеси (> 0.8) крияя обращена выпуклостью вниз, т.е. вторая производная энергии Гиббса по составу положительна

$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \omega_2^2} > 0 \right)$. В области составов, лежащих в интер-

вале массовых долей каждого компонента от 0.25 до 0.4, на кривых имеются участки, обращенные выпуклостью вверх, для которых $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \omega_2^2} < 0 \right)$.

Известно, что знак второй производной энергии Гиббса по составу является наиболее общим критерием термодинамической устойчивости бинарных систем [13]. Положительный знак величины $\frac{\partial^2 g}{\partial \omega_2^2}$ отвечает термодинамически устойчивым системам, отрицательный – термодинамически неустойчивым. Таким образом, изученные МЦ и ПВП термодинамически совместимы в области составов, приближающихся к чистым компонентам, и при соотношениях, близких 1 : 1. В этих условиях образуются термодинамически устойчивые системы. При соотношениях, близких к 1 : 2, системы МЦ–ПВП теряют устойчивость и должны расслоиться. Однако, как это часто наблюдается для полимерных систем [6–8], вследствие большой вязкости макрорасслаивания не происходит, образуется коллоидная двухфазная система, которая неограниченно долгое время находится в состоянии метастабильного равновесия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2690.
2. Полимерные смеси / Под. ред. Поля Д. и Ньюмана С.М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 453.
3. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1978.
4. Тагер А.А., Цилипокина М.В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
5. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
6. Тагер А.А., Блинов В.С. // Успехи химии. 1987. Т. 52. № 6. С. 1004.
7. Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1347.
8. Адамова Л.В. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 5. С. 926.
9. Нестеров А.Е. Справочник по физикохимии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1. С. 374.
10. Нестеров А.Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
11. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем сшивания. Л.: Наука, 1981.
12. Чальх А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
13. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск.: Наука, 1966.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ

Thermodynamic Compatibility of Methylcellulose and Polyvinylpyrrolidone

S. Sh. Rashidova, N. L. Voropaeva, T. D. Kalantarova, and A. A. Tager

*Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of Uzbekistan, Prosp. 50-Letiya UzSSR 7a, Tashkent,
700128 Uzbekistan*

Abstract – The thermodynamic compatibility of methylcellulose and polyvinylpyrrolidone was studied by the method of static sorption. The two polymers are compatible in composition ranges close to the pure components and when the ratio of the components is close to 1 : 1. The system loses stability as the component ratio becomes close to 1 : 2.