

УДК 541.64:536.6

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

© 1997 г. С. Ш. Раширова*, Н. Л. Воропаева*, Т. Д. Калантарова*, С. М. Юшкова**

*Институт химии и физики полимеров Академии наук Узбекистана
700128 Ташкент, ул. А. Кадыри, 76

**Уральский государственный университет. Химический факультет
620083 Екатеринбург, пр. В.И. Ленина, 51

Поступила в редакцию 05.07.96 г.
Принята в печать 16.10.96 г.

Калориметрическим методом определены теплоты взаимодействия метилцеллюзы и поливинилпирролидона друг с другом в смесях различного состава. Обнаружено, что в смесях с большим содержанием поливинилпирролидона имеет место сильное адгезионное взаимодействие между компонентами, которое практически отсутствует в смесях, обогащенных метилцеллюзой.

Одним из методов модификации свойств полимерных материалов является создание композиций на основе двух полимеров, часто различающихся по своему химическому строению и ММ. Эксплуатационные свойства большинства подобных полимерных систем во многом определяются взаимодействием их компонентов друг с другом. Непосредственная количественная оценка величин адгезионного взаимодействия двух твердых тел чрезвычайно сложна, и для этой цели часто применяются различные косвенные методы. Один из них состоит в определении термодинамических параметров взаимодействия (энергии Гиббса, энталпии и энтропии взаимодействия), которые дают информацию о процессах, происходящих в исследуемой системе [1–3].

Ранее нами были проведены исследования термодинамической совместимости полимерной композиции на основе водорастворимых полимеров – метилцеллюзы (МЦ) и поливинилпирролидона (ПВП) [4]. Было установлено, что изученные полимеры совместимы в области составов, приближающихся к чистым компонентам, и при соотношениях, близких 1 : 1. При соотношениях МЦ : ПВП, близких к 1 : 2, система теряет устойчивость. Однако, как это часто наблюдается в полимерных системах [5–7], вследствие большой вязкости макрорасслаивания не происходит, образуется коллоидная двухфазная система, которая неограниченно долгое время находится в состоянии метастабильного равновесия.

Цель настоящей работы – определение теплот взаимодействия Δh_x МЦ с ПВП при 298 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения Δh_x использовали термомеханический цикл Гесса [8]. Расчет проводили по формуле

$$\Delta h_x = \Delta H_1 w_1 + \Delta H_2 w_2 - \Delta H_3,$$

где ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 – теплоты растворения первого, второго компонентов и их смеси в низкомолекулярной жидкости, в качестве которой служила вода; w_1 и w_2 – массовые доли полимеров в смеси.

Объектами исследования служили ПВП с $M = 1.08 \times 10^4$ и МЦ с $M = 1.0 \times 10^5$. ПВП использовали без дополнительной очистки и фракционирования, учитывая узкое ММР ($1.08\text{--}1.2 \times 10^4$) изучаемого образца. МЦ фракционировали по стандартной методике [9]. Воду дважды перегоняли. 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 суток методом медленного испарения. Непосредственно перед проведением калориметрических измерений образцы дополнительно сушили при 298 К и остаточном давлении 100 Па до постоянной массы. В качестве растворителя использовали дважды перегнанную воду. Все термохимические исследования проводили на микрокалориметре типа Кальве с чувствительностью ячеек 0.03 В/Вт. Относительная погрешность определения теплот не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость теплот растворения ПВП, МЦ и их смесей разного состава в воде. Видно, что во всей области составов значения ΔH отрицательны, т.е. растворение сопровождается выделением тепла. Теплоты растворения ПВП по абсолютной величине больше, чем МЦ. Это безусловно связано с их различной химической природой и с содержанием активных функциональных групп, способных к образованию водородных связей. Так, из литературы известно [10], что хорошая растворимость в воде многих азотсодержащих полимеров, и в том числе ПВП, обусловлена наличием атома азота, который в валентно насыщенных соединениях часто имеет неподеленную пару электронов, т.е. является типичным *p*-донором электронов, способным к образованию сильных водородных связей с молекулами воды.

Растворимость МЦ в воде [9] обусловлена наличием метильного радикала в элементарном звене макромолекулы. Это объясняется тем, что с введением объемистого радикала, хотя он и является более гидрофобным, чем гидроксильные группы, расстояние между макромолекулами увеличивается, происходит разрыв водородных связей, возрастают число свободных групп OH, способных к гидратации. Это приводит к улучшению растворимости эфира целлюлозы по сравнению с чистой целлюлозой.

При растворении смесей полимеров в воде происходит немонотонное изменение значений ΔH с повышением содержания ПВП в системе.

На основании полученных термохимических данных были рассчитаны величины теплот взаимодействия ПВП с МЦ во всей области составов, которые представлены на рис. 2. Видно, что при $w_{\text{ПВП}} = 0.8$ значения теплот взаимодействия отрицательны, а в области $w_{\text{ПВП}} = 0.2$ величины Δh_x положительны. При этом в обоих случаях максимальные абсолютные значения теплот взаимодействия достаточно высоки и составляют 40 Дж/г. В интервале $w_{\text{ПВП}} = 0.3$ –0.7 значения Δh_x отрицательны, практически не зависят от массовой доли ПВП и лежат в пределах 10 Дж/г.

Известно, что энталпия взаимодействия является интегральной характеристикой, а ее величина и знак определяются энергией контактов между однородными и разнородными молекулами. Согласно уравнению $\Delta h_x = E_{11} + E_{22} - 2E_{12}$, значение Δh_x пропорционально алгебраической сумме этих контактов (E_{11} , E_{22} и E_{12} – энергии контактов парных взаимодействий между компонентами 1–1, 2–2, 1–2). Видно, что если энергия взаимодействия между разнородными молекулами больше энергии взаимодействия между однородными, т.е. $2E_{12} > E_{11} + E_{22}$, то это приводит к отрицательным значениям Δh_x , а если энергия взаимодействия между разнородными молекулами меньше, чем однородными ($2E_{12} < E_{11} + E_{22}$), то Δh_x больше нуля. Таким образом, отрицательные значения теплот взаимодействия изученных компонентов означают сильное адгезионное взаимодействие ПВП с МЦ в области $w_{\text{ПВП}} = 0.8$. Положительные величины энталпии взаимодействия ПВП с МЦ свидетельствуют о том, что сумма энергий контактов ПВП–ПВП и МЦ–МЦ больше, чем ПВП–МЦ и при смешении затрачивается больше энергии, чем выигрывается, т.е. компоненты плохо взаимодействуют между собой в данной области составов.

Расчеты энтропийного вклада $T\Delta S$ в Δg_x [1] также подтвердили его сложную зависимость от состава смеси. Из рис. 3 видно, что в области составов, где имеет место значительное взаимодействие ($\Delta h_x < 0$), энтропия также отрицательна. Это означает, что в смеси полимеров макромолекулы укладываются более упорядоченно, чем отдельно в МЦ и ПВП. Напротив, в области составов со значительным преобладанием МЦ, где $\Delta h_x > 0$, энтропия также имеет положительный

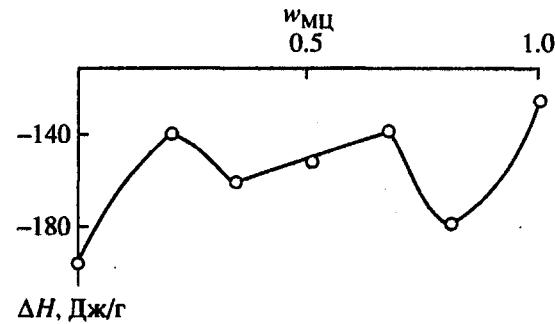


Рис. 1. Концентрационная зависимость теплот растворения в воде образцов ПВП-МЦ при 298 К.

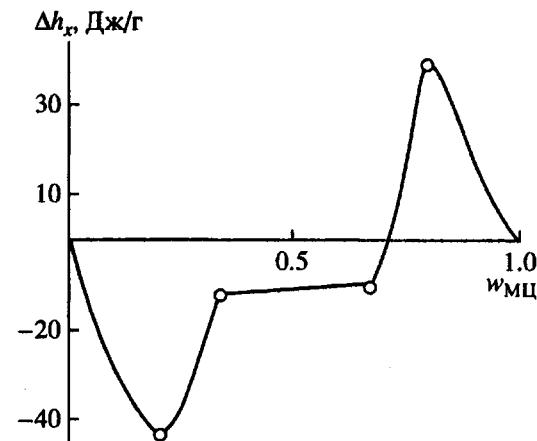


Рис. 2. Концентрационная зависимость теплот взаимодействия ПВП с МЦ при 298 К.

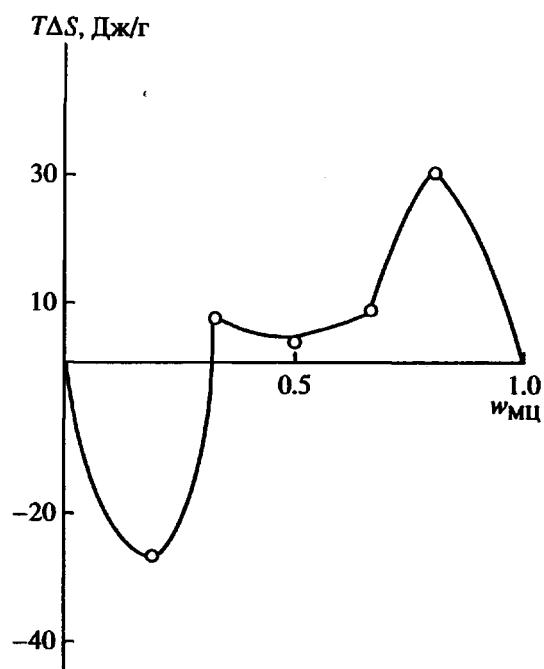


Рис. 3. Концентрационная зависимость энтропии смешения ПВП с МЦ при 298 К.

знак, указывающий на невозможность образования совместных упорядоченных структур. В средней области составов величины $T\Delta S$ стремятся к идеальным значениям, т.е. процесс смешения полимеров протекает без каких-либо особых нарушений структуры.

В литературе известны случаи [5], когда Δh_x и ΔS_x смешения имеют разные знаки при различных соотношениях компонентов, но энергия Гиббса во всей области составов отрицательна. При этом на концентрационной зависимости Δg_x

имеется выпуклый участок, для которого $\partial^2 g_x / \partial w_2^2 < 0$. В данной области составов система теряет устойчивость и должна расслоиться, что обычно наблюдается для систем жидкость–жидкость [11]. Однако вследствие очень большой макровязкости смесей полимеров расслаивания не происходит, и такая коллоидная двухфазная система может неограниченно долгое время находиться в состоянии метастабильного равновесия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Yushkova S.M., Tager A.A. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 29. P. 315.
3. Тагер А.А., Бессонов Ю.С., Руденко И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 6. С. 436.
4. Рашидов С.Ш., Воропаева Н.Л., Калантарова Т.Д., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 2. С. 76.
5. Тагер А.А., Блинов В.С. // Успехи химии. 1987. Т. 52. № 6. С. 1004.
6. Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1347.
7. Адамова Л.В. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 5. С. 926.
8. Тагер А.А., Бессонов Ю.С. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 5. С. 1146.
9. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем сшивания. Л.: Наука, 1981.
10. Тагер А.А., Сафонов А.П., Шарина С.В., Галажев И.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 529.
11. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.

Calorimetric Studies of the Heats of Interaction between Methylcellulose and Poly(vinylpyrrolidone)

S. Sh. Rashidova*, N. L. Voropaeva*, T. D. Kalantarova*, and S. M. Yushkova**

*Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of Uzbekistan,
ul. A. Kadyri 7b, Tashkent, 700128 Uzbekistan

**Department of Chemistry, Ural State University, pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia

Abstract—Calorimetry was used to determine the heats of interaction between methylcellulose and poly(vinylpyrrolidone) in their blends of various compositions. A strong adhesive interaction between the components was discovered in the blends with a high content of poly(vinylpyrrolidone). In contrast, this interaction is virtually absent in the blends rich in methylcellulose.