

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. АЛЕКСЕЕНКО, И. У. МИШУСТИН и С. С. ВОЮЦКИЙ

**О СОВМЕСТИМОСТИ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДРУГИМИ
ВЫСОКОПОЛИМЕРАМИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 16 I 1954)

В настоящей работе была исследована возможность совмещения эластомеров различной природы и различной полярности с нитроцеллюлозой, для которой нахождение подходящего высокомолекулярного мягчителя является особенно важной задачей.

Для работы была использована нитроцеллюлоза с содержанием около 12% азота в виде нитромастики стандартного состава. В качестве высокомолекулярных пластификаторов были испытаны бутадиеннитрильные сополимеры с различным содержанием акрилнитрильной группировки. Характеристика этих сополимеров дана в работе (1). Диэлектрическая постоянная бутадиеннитрильных сополимеров, являющихся в первом приближении мерой их полярности, нами не определялась. Однако, пользуясь данными Релига (2), определявшего диэлектрическую постоянную у различных бутадиеннитрильных сополимеров, мы вычислили, что эта постоянная для полимера А равна примерно 4,3; для полимера Б 7,2; для полимера В 10,5; для полимера Г 13,5.

Кроме того, в качестве мягчителя был применен содержащий 30% стирольной группировки бутадиенстирольный сополимер, диэлектрическая постоянная которого равна 2,9 (3). О совместимости полимеров мы судили по сопротивлению разрыву и разрывному удлинению пленок, полученных по обычной методике из смеси нитромастики и раствора высокомолекулярного пластификатора в подходящем растворителе. Несмотря на неполноту этих характеристик, они все же позволяют сделать ряд существенных выводов о совместимости полимеров и их пластифицирующем действии.

Как можно видеть из рис. 1, на котором приведены графики, характеризующие зависимость между составом пленок из нитроцеллюлозы и бутадиеннитрильных сополимеров и их сопротивлением разрыву в пересчете на истинное сечение в момент разрыва, увеличение содержания в пленке сополимеров А и Б сильно снижает прочность пленок. Ослабление пленок в этом случае объясняется как меньшей прочностью самих сополимеров А и Б, содержащих мало акрилнитрильной группировки, так и, безусловно, плохой совместимостью нитроцеллюлозы с этими слабо полярными полимерами.

Введение в нитроцеллюлозу полимера В и в особенности Г, более прочного и более полярного, чем все остальные, дает пленки с большим сопротивлением разрыву. Интересно, что в обоих последних случаях кривые имеют перегиб, отвечающий содержанию в смеси 40% высокомолекулярного пластификатора. Перегиб этот объясняется пластифицирующим действием мягчителя на полимер; в результате чего нагрузка более равномерно распределяется между цепочечными молекулами и полимер упрочняется.

На кривых, отвечающих смесям, в которые вводились полимеры А и В, несмотря на меньшую жесткость этих полимеров, перегибы не наблюдаются. Это, по нашему мнению, указывает на то, что вследствие плохой совместимости слабо полярных полимеров А и Б с сильно полярной нитроцеллюлозой гомогенности системы не достигается, что и является причиной отсутствия пластифицирующего эффекта.

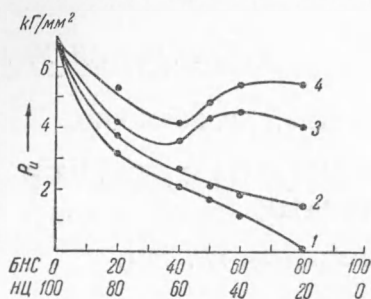


Рис. 1. Зависимость между содержанием в нитроцеллюлозных пленках бутадиеннитрильных сополимеров и сопротивлением разрыву P_u в пересчете на сечение пленки в момент разрыва: 1 — полимера А с 11,7%; 2 — Б с 19,6%; 3 — В с 28,0%; 4 — Г с 36,9% акрилонитрильных группировок

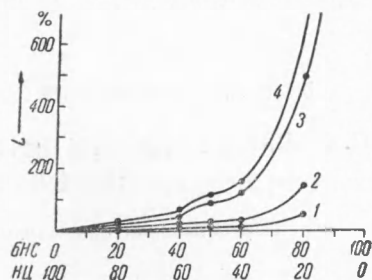


Рис. 2. Зависимость между содержанием в нитроцеллюлозных пленках бутадиеннитрильных сополимеров и их разрывным удлинением L . 1 — полимер А с 11,7%; 2 — Б с 19,6%; 3 — В с 28,0%; 4 — Г с 36,9% акрилонитрильных группировок

На рис. 2 представлены графики, выражающие зависимость разрывного удлинения нитроцеллюлозных пленок от содержания в последних различных бутадиеннитрильных сополимеров. Разрывное удлинение пленок тем выше, чем больше в нитроцеллюлозу было введено высокомолекулярного мягчителя и чем больше в мягчителе содержание полярной акрилонитрильной группировки, обеспечивающей совместимость.

Как известно, при увеличении содержания акрилонитрильной группировки бутадиеннитрильные сополимеры становятся жестче и, очевидно, их пластифицирующее действие должно снижаться.

Поскольку даже в случае сополимера Г увеличение количества введенного в нитроцеллюлозу высокомолекулярного пластификатора приводило к возрастанию удлинения, следует думать, что у всех испытанных нами бутадиеннитрильных сополимеров количество полярных группировок в молекуле было недостаточно велико, чтобы сколько-нибудь заметно увеличить жесткость нитроцеллюлозы, и что ожесточающее действие этих группировок перекрывалось тем, что они улучшали совместимость мягчителя с полярной целлюлозой.

Из тех же представлений следует, что собственно пластифицирующим началом в бутадиеннитрильном сополимере для нитроцеллюлозы должна являться бутадиеновая группировка. Можно полагать, что роль этой группировки сводится к экранированию нитрогрупп нитроцеллюлозы, т. е. к разрушению межмолекулярных взаимодействий по полярным группам полимера. Более подробно роль полярной и аполярной группировок в молекуле бутадиеннитрильного сополимера исследована в другой работе (i).

В табл. 1 приведены данные о прочности нитроцеллюлозных пленок, содержащих одинаковые количества бутадиенстирольного сополимера и бутадиеннитрильного сополимера Г.

Введение в нитроцеллюлозу весьма малополярного бутадиенстирольного сополимера ослабляет прочность пленки во много раз сильнее, чем введение полярного бутадиеннитрильного сополимера. Причина такого

действия бутадиенстирольного сополимера, очевидно, кроется в его несовместимости с нитроцеллюлозой и гетерогенности полученной смеси.

Таким образом, плоти аполярный бутадиенстирольный сополимер, точно так же как слабополярные бутадиеннитрильные сополимеры А и Б, не могут являться пластификаторами сильно полярной нитроцеллюлозы из-за их несовместимости с последней. Наоборот, сильно полярные бутадиеннитрильные сополимеры В и Г смешиваются с нитроцеллюлозой и пластифицируют ее.

Таблица 1

Прочность нитроцеллюлозных пленок, содержащих одинаковые количества бутадиенстирольного и бутадиеннитрильного сополимера

Содерж. высокомолекулярн. пластификатора в пленке в %	Сопротивление разрыву в кг/мм ²	
	пленки с бутадиенстирольным сополимером	пленки с бутадиеннитрильным сополимером Г
16	2,54	5,60
28	0,14	4,90
44	0,23	4,45

Из изложенного можно сделать вывод, что полярный полимер может совмещаться только с полярным же полимером. При этом можно думать, что природа полярных групп не имеет существенного значения. Важно лишь, чтобы второй компонент по своей полярности был достаточно близок к первому. С другой стороны, имеющийся опыт подсказывает справедливость обратного тезиса, т. е., что аполярные полимеры совмещаются с аполярными же полимерами.

Таким образом, можно прийти к общему выводу, что совместимость двух полимеров в основном определяется соотношением их полярности, т. е. тем же условием, что и растворение двух низкомолекулярных жидкостей.

Совмещение высокополимеров, равно как и их растворение в низкомолекулярных жидкостях, должно сопровождаться уменьшением термодинамического потенциала либо в результате уменьшения теплосодержания системы, либо вследствие увеличения ее энтропии. Как известно, процесс растворения высокомолекулярного вещества в низкомолекулярной жидкости связан с аномально большим увеличением энтропии вследствие большой величины, анизодиаметричности и, главное, гибкости молекул высокополимера. Однако, как правильно указал Г. Л. Слонимский, при растворении полимера в полимере смешиваемые молекулы по своей форме, размеру и гибкости обычно мало отличаются друг от друга и поэтому изменение энтропии при смешении должно быть близко к идеальному. Кроме того, изменение энтропии, отнесенное к единице веса смеси, должно быть весьма малым из-за огромного молекулярного веса совмещаемых высокополимеров. Одновременно изменение теплосодержания, отнесенное к тому же количеству смеси, должно мало отличаться в случае полимера с гибкими цепными молекулами от изменения теплосодержания при смешении двух низкомолекулярных жидкостей того же состава и строения, поскольку в единице веса вещества будет в обоих случаях одно и то же количество групп, между которыми действуют молекулярные силы.

Таким образом, из всего сказанного следует, что взаимное растворение полимеров определяется, главным образом, изменением теплосодержания

системы, иными словами, полимеры будут растворяться друг в друге в случае положительного теплового эффекта смешения.

Однако, если все изложенное верно, то надо сделать вывод, что совместимость высокополимеров, в первом приближении, определяется соотношением полярностей обоих компонентов, ибо положительный тепловой эффект может наблюдаться только при смешении полимеров, не слишком различающихся по полярности. Сильно полярный полимер не может в обычных условиях растворяться в аполярном, так как в этом случае процесс должен идти эндотермически, т. е. с отрицательным тепловым эффектом, что термодинамически невыгодно.

Этот вывод, как можно видеть, полностью согласуется с результатами экспериментов.

В заключение мы должны подчеркнуть, что судить о совместимости полимеров по диэлектрической постоянной или иной характеристике их полярности можно только в первом приближении. Существует целый ряд факторов, которые дополнительно могут влиять на совместимость. Сюда надо отнести форму молекулы, влияющую на компактность укладки молекул в смеси, возможность образования аддитивных химических соединений между полимерами и т. д. Однако среди всех этих факторов соотношение полярностей полимеров определяет совместимость высокополимеров, безусловно, в первую очередь.

Поступило
15 X 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. А. Резникова, А. Д. Зайончковский, С. С. Воюцкий, Колл. журн., **15**, 108 (1953). ² H. Roelig, Kautschuk, **17**, 139 (1941). ³ Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, 1947, стр. 386, 390.