ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XX, № 10. 1967

УДК 541.8+678.744.422

СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЯХ

Е. Н. АТАНАСЯН, Е. В. ТУМАНОВА и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Исследовано влияние природы некоторых растворителей и их бинарных смесей на скорость растворения поливинилацетата.

В предыдущей работе [1] было исследовано влияние температуры и молекулярного веса на скорость растворения поливинилацетата (ПВА) в метаноле, метилацетате и этилацетате.

Представлялось интересным изучить влияние более широкого ряда растворителей и их бинарных смесей на скорость растворения ПВА.

В этой области в литературе данных не имеется.

Были исследованы скорости растворения ПВА в восьми растворителях и их бинарных смесях. Известно, что скорость растворения полимеров в основном определяется скоростью проникновения молекул растворителя в фазу полимера. Скорость же проникновения, при прочих равных условиях, зависит от размера частиц растворителя и его вязкости. Естественно было ожидать, что в жидкостях с большим внутренним трением скорость растворения должна быть значительно меньше.

Скорость растворения ПВА определялась по изменению показателя преломления раствора во времени с помощью интерферометра ИТР-2 при температуре 20°C ± 0,05°. Для растворения были взяты фракции ПВА, молекулярный вес которых определялся вискозиметрически в метаноле и рассчитывался по формуле: $[\eta] = 3{,}14 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}6}$. Растворители тщательно очищались согласно прописи [2]. Подробное описание методики определения скорости растворения ПВА приведено в работе [1].

Проведенные опыты показали, что по мере увеличения вязкости растворителя скорость растворения фракции ПВА с молекулярным весом 158100 уменьшается, что видно из данных таблицы 1.

Таблица 1

Растворитель	Вязкость в сп-х при 20° (η)	Скорость растворения в единицах изменения показателя преломления в минуту (W)
Ацетон	0,322	196,0
Метилацетат	0,362 при 25°	188,3
Этилацетат	0,454	144,0
Пропилацетат	0,585	72,5
Метанол	0,598	68,0
Бутилацетат	0,734	47,5
Амилацетат	0,924	20,7
Этанол	1,215	4,0

Определения скорости растворения ПВА в бинарных смесях растворителей показали, что в смесях типа спирт—сложный эфир, скорость растворения не аддитивна: при определенной доле эфира в смеси кривая проходит через максимум (см. рис. 1а и 2а). Интересно,

Рис. 1а. Скорость растворения ПВА (M=158100) при 20°С для систем: метанол—метилацетат (I), метанол—этилацетат (II), метанол—пропилацетат (III), метанол—бутилацетат (IV) и метанол—амилацетат (V). б—Давление пара двойной жидкой системы метанол—метилацетат при 39,76°С.

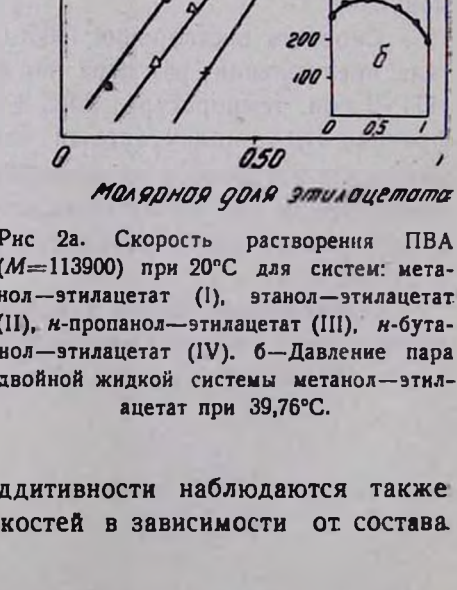

Рис 2а. Скорость растворения ПВА (M=113900) при 20°С для систем: метанол—этилацетат (I), этанол—этилацетат (II), *н*-пропанол—этилацетат (III), *н*-бутанол—этилацетат (IV). б—Давление пара двойной жидкой системы метанол—этилацетат при 39,76°С.

что аналогичные отклонения от аддитивности наблюдаются также в давлениях паров тех же пар жидкостей в зависимости от состава

смеси (положительное отклонение от закона Рауля) (рис. 1б, 2б) [3]. Наибольшая скорость растворения ПВА в исследованных нами парах спирт—сложные эфиры наблюдается в смеси метанол—метилацетат и падает при переходе от метилацетата к амилацетату (рис. 1а). Точки, соответствующие максимальной скорости растворения, лежат на одной прямой и при переходе от метилацетата к амилацетату перемещаются в сторону спирта. В случае смесей спирты—этилацетат максимумы кривых также лежат на одной прямой (рис. 2а), но при переходе от метанола к нормальному бутанолу максимумы смещаются в сторону сложного эфира.

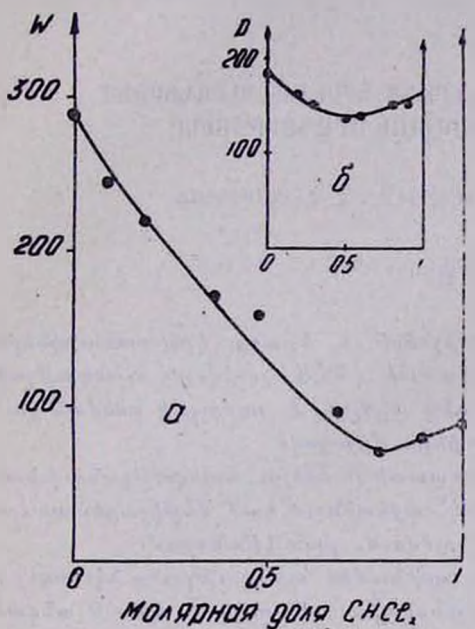

Рис. 3. Кривые зависимости скорости растворения ПВА с M=113900 (а) и давления пара (б) от состава для бинарной системы ацетон—хлороформ при 20°С.

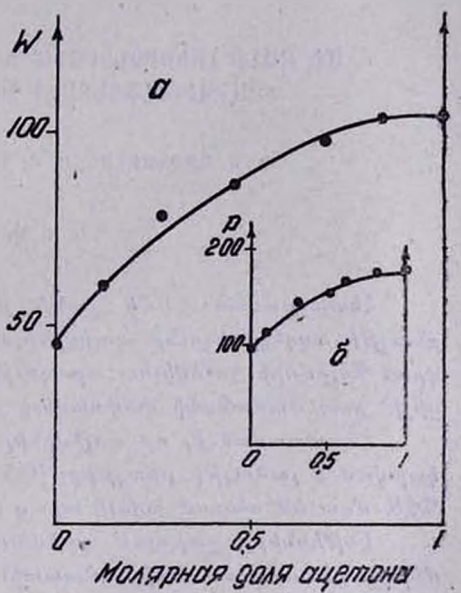

Рис. 4. Кривые зависимости скорости растворения ПВА с M=185600 (а) и давления пара (б) от состава для бинарной системы метанол—ацетон при 20°С.

Естественно было ожидать, что в смесях двух жидкостей с отрицательным отклонением от закона Рауля скорость растворения полимера также проявит отрицательное отклонение от аддитивности. Из литературных данных [4] следует, что примером такой бинарной системы может служить смесь хлороформа (А) и ацетона (В) (рис. 3б). Согласно Долезалеку [5], в рассматриваемой системе образуются сложные молекулы типа АВ. Действительно, кривая скорости растворения в зависимости от состава смеси, полученная нами для фракции ПВА с молекулярным весом 113900, также проходит через минимум (рис. 3а).

Были измерены скорости растворения в смесях метанол—ацетон и этанол—ацетон. Эти растворы характеризуются тем, что они прояв-

ляют малое положительное отклонение от закона Рауля (без экстремума). Кривые зависимости скорости растворения от состава смеси и в этом случае вполне соответствуют кривым упругости пара над растворами различного состава (см. рис. 4а и 4б).

Таким образом, нами установлено, что для всех трех типов бинарных смешивающихся растворителей диаграммы скорость растворения ПВА—состав смеси соответствуют диаграммам упругость пара—состав бинарной смеси растворителей.

Ереванский государственный университет,
кафедра физической химии

Поступило 30 V 1966

ՄԻ ՔԱՆԻ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԵՐԿԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐՈՒՄ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԼՈՒԾՎԵԼՈՒ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ե. Ն. ԱԹԱՆԱՍՅԱՆ, Ե. Վ. ՏՈՒՄԱՆՈՎԱ և Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Հետազոտված է մի քանի լուծիչների և նրանց երկխառնուրդների բնույթի ազդեցությունը պոլիվինիլացետատի (ՊՎԱ) լուծվելու արագության վրա։ Պոլիմերի լուծվելու արագությունը որոշվել է լուծույթի բեկման ցուցիչի՝ ըստ ժամանակի փոփոխվելը չափելու միջոցով։

Հաստատված է, որ պոլիվինիլացետատի լուծվելու արագությունը խիստ կախված է լուծույթի բնույթից։ Օրինակ՝ ացետոնում կամ մեթիլացետատում ՊՎԱ մոտ 50 անգամ ավելի արագ է լուծվում, քան էթանոլում։

Էսթերների շարքում լուծվելու ամենամեծ արագությունը նկատվել է մեթիլացետատում, ամիլացետատին անցնելիս այն ընկել է մոտ 9 անգամ (աղյուսակ 1)։

Սպիրտ-էսթերներ և էսթեր-սպիրտներ երկխառնուրդներում ՊՎԱ լուծվելու արագությունը խառնուրդի բաղադրության հետ ադիտիվորեն չի փոփոխվում և խառնուրդում էսթերի որոշակի բաժնի դեպքում դիտվում է պոլիմերի լուծվելու առավելագույն արագություն (նկ. 1ա, 2ա)։

Ացետոն-քլորաֆորմ խառնուրդներում քլորաֆորմի մոլային բաժնի մեծացման հետ ՊՎԱ լուծվելու արագության կորագիծն անցնում է նվազագույնով, ալսինքն ցուցաբերում է բացասական շեղում ադիտիվությունից (նկ. 3ա), իսկ մեթանոլ-ացետոն և էթանոլ-ացետոն խառնուրդներում՝ փոքր դրական շեղում ադիտիվությունից, առանց էքստրեմումի (նկ. 4ա)։ Միաժամանակ հաստատված է, որ ՊՎԱ-ի լուծվելու արագություն-լուծույթի բաղադրություն կախման կորագծերը բոլոր չորս տիպի խառնուրդների դեպքում լրիվ համապատասխանում են նույն լուծիչների երկխառնուրդների գոլորշիների ճնշում-խառնուրդի բաղադրություն կախման դիագրամներին։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Е. Н. Атанасян, Е. В. Туманова, Г. А. Мармарян, О. А. Чалтыкян*, Арм. хим. ж., 19, 396 (1966).
2. *А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс*, Органические растворители, ИЛ, Москва, 1958.
3. *C. Bredig, R. Bayer*, Z. Phys. Chem., 130, 15 (1927).
4. *J. Lawidzki*, Z. Phys. Chem., 35, 129 (1900).
5. *F. Dolezalek*, Z. Phys. Chem., 64, 728 (1908); 71, 191 (1910).