

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

IV. СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В НЕКОТОРЫХ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 20 VI 1968

Определены скорости растворения поливинилацетата в бинарных смесях метанола с диоксаном, винилацетатом, бензолом, четыреххлористым углеродом и в смесях этанол — диоксан, винилацетат — метилацетат, винилацетат — этилацетат. Наблюдается соответствие между диаграммами скорость растворения полимера — состав и давление паров — состав бинарного растворителя.

Рис. 4, библиографические ссылки 17.

Проведенные нами ранее некоторые исследования по определению зависимости скорости растворения поливинилацетата (ПВА) от состава бинарного растворителя [1] показали, что в смесях типа спирт — сложный эфир и ацетон — хлороформ скорость растворения не аддитивна: при определенном соотношении компонентов в смеси кривые скорость растворения — состав имеют экстремумы. На нескольких бинарных смесях было замечено, что диаграммы скорость растворения — состав вполне соответствуют диаграммам давление паров — состав бинарной смеси растворителей.

Было интересно знать, соблюдается ли данная закономерность для других систем. С этой точки зрения настоящая статья является продолжением работы [1].

Нами определены скорости растворения отдельных фракций ПВА в смесях диоксан — метанол, диоксан — этанол, винилацетат — метанол, винилацетат — метилацетат, винилацетат — этилацетат, метанол — бензол и метанол — четыреххлористый углерод.

Растворители тщательно очищались согласно прописи [2]. Молекулярный вес фракций ПВА определялся вискозиметрически в метаноле и рассчитывался по формуле $[\eta]^{30^\circ} = 3,14 \cdot 10^{-4} M^{0,6}$ [3]. О скорости растворения полимера (W), как и ранее, судили по изменению показателя преломления раствора во времени с помощью интерферометра ИТР-2 при температуре $20^\circ \pm 0,05$ ($W \sim \frac{dn}{dt}$, n — показатель преломления) [4].

Полученные данные представлены на рисунках 1—4.

Диоксан — спирт. Кривые скорости растворения ПВА в смесях диоксан — спирт представлены на рисунке 1. Видно, что скорость растворения и в случае метансловых, и в случае этаноловых смесей не является аддитивной.

Положительное отклонение кривых скорости растворения от идеального можно объяснить изменением относительного числа комплексов с различными видами ассоциации при варьировании состава бинарного растворителя.

Спирты, как известно, посредством водородной связи в жидком состоянии образуют ассоциаты [5—7].

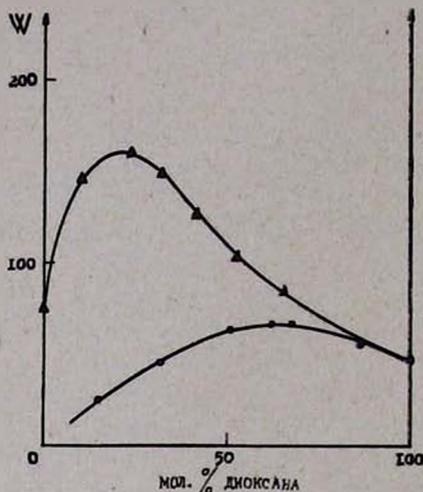


Рис. 1. Кривые зависимости скорости растворения ПВА ($M=113900$) от состава бинарного растворителя метанол — диоксан — ▲ и этанол — диоксан — ●.

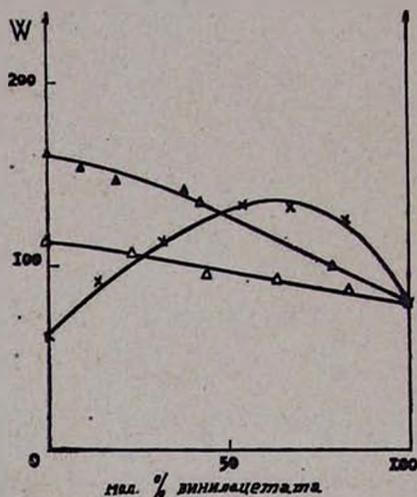


Рис. 2. Кривые зависимости скорости растворения ПВА ($M=211700$) от состава бинарного растворителя метанол — винилацетат — X, метилацетат — винилацетат — ▲, этилацетат — винилацетат — △.

Прибавление диоксана к спирту уменьшает количество ассоциатов последнего [6, 8] за счет образования водородной связи между кислородом диоксана и водородом спирта. В системе устанавливается равновесие: спирт — спирт \rightleftharpoons спирт — диоксан, которое смещается в ту или иную сторону в зависимости от соотношения концентраций компонентов в смеси.

Об изменении степени ассоциации в смесях метанол — диоксан и этанол — диоксан при варьировании состава последних свидетельствуют также данные измерения вязкости рассматриваемых систем. В обоих случаях кривые вязкость — состав бинарной смеси отрицательно отклоняются от аддитивности [9—11].

Этанол обладает меньшей степенью ассоциации по сравнению с метанолом [5] и, казалось бы, количество диоксана в смеси, соответствующей максимуму, в случае системы метиловый спирт — диоксан должно быть больше, чем в случае системы этиловый спирт — диок-

сан. Однако из экспериментальных данных следует обратное (рис. 1). Вообще говоря, положение экстремумов на кривых скорость растворения ПВА — состав бинарного растворителя должно определяться не одним, а несколькими факторами, а именно: степенью ассоциации чистых компонентов, силами межмолекулярного взаимодействия в чистых компонентах, степенью взаимодействия молекул компонентов бинарного растворителя между собой и величинами скорости растворения полимера в чистых компонентах. В рассматриваемых системах преобладающими факторами в определении положения максимума на кривой скорость растворения — состав, очевидно, являются второй и четвертый.

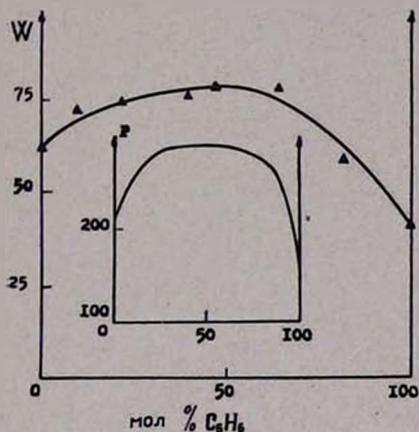


Рис. 3. Кривые зависимости скорости растворения ПВА ($M=211700$) и давления паров (P мм ст. ст.) от состава бинарной смеси метанол — бензол.

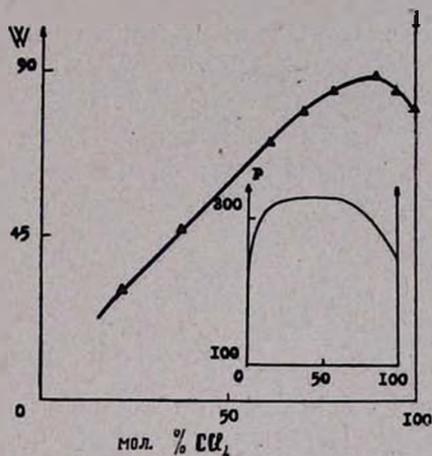


Рис. 4. Кривые зависимости скорости растворения ПВА ($M=105000$) и давления паров (P мм рт. ст.) от состава бинарной смеси метанол — четыреххлористый углерод.

Данных по зависимости давления паров от состава указанных систем нами не найдено, однако, есть данные относительно температуры кипения смесей, составленных из диоксана с метанолом [12] и диоксана с этанолом [11]. В обоих случаях кривые температура кипения — состав вогнуты к оси абсцисс.

Метанол — винилацетат. Была измерена скорость растворения фракции поливинилацетата со средним молекулярным весом 211700 в смеси метанола с винилацетатом. Эта смесь, как и другие, составленные из метанола со сложными эфирами (метил-, этил-, пропил-, бутил-, амилацетат), характеризуется положительным отклонением скорости растворения ПВА от линейной зависимости [1]. При концентрации винилацетата 62—63 мол. % в смеси скорость растворения имеет наибольшее значение.

Изучение зависимости температуры кипения смеси винилацетат — метанол от состава показало, что при атмосферном давлении система имеет азеотроп состава: 38,35 мол. % винилацетата и 61,65 мол. % ме-

тилового спирта [13]. По всей вероятности, и здесь имеется специфическое взаимодействие между атомом кислорода в эфире и атомом водорода гидроксильной группы, обуславливающим ассоциацию [14]. Как и в случае диоксана, наряду с ассоциатами типа спирт — спирт в системе имеются ассоциаты типа спирт — эфир. Измайлов предполагает, что в таких системах как метанол — сложный эфир образуются соединения переменного состава в силу того, что взаимодействуют между собой не только мономерные молекулы, но и агрегаты молекул [15].

Нами были определены также скорости растворения ПВА в смесях метилацетата с винилацетатом и этилацетата с винилацетатом. В обоих случаях кривые скорость растворения — состав показывают незначительное положительное отклонение от аддитивности.

Смеси метанола с бензолом и четыреххлористым углеродом. Интересно было определить скорость растворения поливинилацетата в бинарных системах метанол — бензол и метанол — четыреххлористый углерод по следующим соображениям. Бензол и четыреххлористый углерод относятся к нейтральным растворителям. Дипольные моменты их равны нулю. Спектроскопические данные показывают, что при концентрации метанола в смеси метиловый спирт — четыреххлористый углерод до 2 об. % метанол практически не ассоциирован. В системе бензол — метанол ассоциация метанола начинается при больших концентрациях спирта (с 10%) [16].

Данные определений скорости растворения ПВА в смесях $\text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CCl}_4$, полученные нами, представлены на рисунках 3 и 4. Там же даны кривые зависимости давления паров от состава при 35° по данным Скэтчарда и сотрудников [17]. Как видно, и в этом случае положительным отклонениям упругости паров соответствуют положительные отклонения скорости растворения ПВА от линейной зависимости.

Таким образом, результаты, полученные по скорости растворения поливинилацетата во всех вышеуказанных смесях, подтверждают вывод, сделанный в предыдущей работе [1]: наблюдается соответствие между диаграммами скорость растворения — состав и давление паров — состав бинарного растворителя.

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՎԵԼՈՒ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

IV. ՊՈԼԻՎԻՆԻԱՑԵՏԱՍԻ ԼՈՒԾՎԵԼՈՒ ԱՐԳՎՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ԼՈՒՍԻԶՆԵՐԻ ԵՐԿԵԱՌՆՈՒՐՆԵՐՈՒՄ

Ե. Վ. ԹՈՒՄԱՆՈՎԱ, Ե. Ն. ԱԹԱՆԱՅԱՆ ԵՎ Զ. Զ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Որոշված են պոլիվինիլացետատի լուծվելու արագությունները տարբեր լուծիչներից կազմված 7 երկխառնուրդներում՝ մեթանոլ — դիօքսան, էթանոլ

— դիօրսան, մեթանոլ — բենզոլ, մեթանոլ — տետրաքլորածխածին, մեթանոլ — վինիլացետատ, մեթիլացետատ — վինիլացետատ և էթիլացետատ — վինիլացետատ:

Առաջին հինգ սիստեմներում պոլիմերի լուծվելու արագություն — բաղադրություն կորագծերն անցնում են մաքսիմումով: Վերջին երկու սիստեմների լուծվելու արագություն — բաղադրություն կորագծերը ցույց են տալիս աննշան դրական շեղում ադիտիվությունից:

Պոլիվինիլացետատի լուծվելու արագություն — բաղադրություն ու նույն լուծիչներով կազմված երկխառնուրդների զոլորշիների ճնշում — բաղադրություն դիագրամների միջև դիտվում է համապատասխանություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Е. Н. Атанасян, Е. В. Туманова, О. А. Чалтыкян*, Арм. хим. ж., 20, 801 (1967).
2. *А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Туис*, „Органические растворители“, ИЛ, Москва, 1958.
3. *С. Р. Рафигов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова*, „Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений“, АН СССР, Москва, 1963.
4. *Е. Н. Атанасян, Е. В. Туманова, Г. А. Мармарян, О. А. Чалтыкян*, Арм. хим. ж., 19, 396 (1966).
5. *С. А. Войткевич*, ЖФХ, 37, 1349 (1963).
6. *Н. Д. Соколов*, Усп. физ. наук, 57, 205 (1955).
7. *W. H. Zachariasen*, J. Chem. Phys., 3, 158 (1935).
8. *В. В. Паненко*, ЖФХ, 37, 1172 (1963).
9. *А. К. Шкодин, Н. К. Левицкая*, ЖСХ, 6, 424 (1967).
10. *E. S. Amis, A. R. Choppin, F. L. Padgitt*, J. Am. Chem. Soc., 64, 1207 (1942).
11. *R. N. Hopkins, E. S. Yerger, C. B. Lynch*, J. Am. Chem. Soc., 61, 2460 (1939).
12. *F. L. Padgitt, E. S. Amis, D. W. Hughes*, J. Am. Chem. Soc., 64, 1231 (1942).
13. *Т. С. Рудаковская, В. С. Тимофеев, Н. К. Тихонова, Л. А. Серафимов*, ЖПХ, 41, 583 (1968).
14. *В. Хюккель*, „Теоретические основы органической химии“, ИЛ, Москва, 1963.
15. *Н. А. Измайлов*, „Электрохимия растворов“, Химия, Москва, 1966.
16. *В. И. Малышев*, Усп. физ. наук, 64, 323 (1957).
17. *G. Scatchard, S. E. Wood, J. M. Mochel*, J. Am. Chem. Soc., 68, 1957 (1946); 68, 1960 (1946).