

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

V. ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ И ЭТАНОЛА НА СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В МЕТАНОЛЕ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 1 VII 1968

Определены скорости растворения поливинилацетата в смесях метанола с этанолом, а также исследовано влияние малых добавок солей NaI, KI, KSCN и NH_4SCN на скорость растворения полимера в метаноле.

Рис. 2, библиографические ссылки 18.

Полученные нами данные о скорости растворения поливинилацетата (ПВА) в некоторых индивидуальных жидкостях [1] свидетельствуют о том, что скорость растворения в значительной степени зависит от способности молекул растворителя проникать в твердую фазу полимера.

Естественно было ожидать, что все те факторы, которые способствуют уменьшению или увеличению радиуса частиц растворителя (диссоциация комплексов или ассоциация молекул растворителя), должны способствовать при прочих равных условиях увеличению или уменьшению скорости растворения полимера, соответственно. Измерения скорости растворения ПВА в бинарных растворителях [2—3] подтверждают данное предположение. Так, например, известно, что в смеси ацетон—хлороформ имеются сложные комплексы, составленные из компонентов [4]. Соответственно, скорость растворения ПВА в этой системе не является аддитивной с изменением состава смеси и кривая скорости растворения характеризуется отрицательным отклонением от идеальности (с минимумом) [2].

Обратным примером могут служить бинарные системы из метанола со сложными эфирами. Последние при добавлении к спирту уменьшают степень его ассоциации [5], что ведет к увеличению скорости растворения полимера. В этом случае кривые скорости растворения имеют положительное отклонение от аддитивности [2—3].

Надо полагать, что при добавлении к первому компоненту сразу больших количеств (5—10 мол. %) второго компонента имеют место одновременно два эффекта—разрушение старых и образование новых ассоциатов или сольватов. Эти два эффекта перекрывают друг друга, и мы наблюдаем суммарный эффект. Совершенно другую картину следует ожидать при добавлении очень малых количеств (0,1—0,2 мол. %) второго компонента. Поскольку концентрация второго компонента недостаточна, то может наблюдаться либо разрушение, либо образование новых ассоциатов. В том случае, когда малые добавки второго компонента увеличивают скорость растворения полимера, и если эффект увеличения скорости значителен, то он может иметь также практический интерес.

Настоящая статья посвящена изучению влияния малых добавок некоторых солей и этанола на скорость растворения ПВА в метаноле.

Метанол и этанол очищали согласно прописи [6]. Соли KJ , $KSCN$ и NH_4SCN подвергали трехкратному переосаждению из водных и метанольных растворов с последующим высушиванием до постоянного веса в вакуум-сушильнике. NaJ очищали из водно-ацетоновых растворов по методике, описанной в работе [7].

Растворению подвергался, как и ранее, поливинилацетат (в виде таблеток). Скорость растворения (W) определяли по изменению показателя преломления раствора во времени (W пропорционально $\frac{dn}{dt}$). Измерения проводились при $20 \pm 0,05^\circ$.

Интересной с точки зрения поставленного вопроса является смесь метанол — этанол. Оба спирта близки по свойствам и можно было ожидать, что выбранная система будет вести себя как идеальная. Действительно, из имеющихся в литературе данных Амера и сотрудников [8] о зависимости температуры кипения от состава бинарной смеси следует, что последняя незначительно отличается от линейной. Тем не менее, проведенные теми же авторами измерения коэффициентов активности показали, что смесь метанол — этанол не является простейшей: коэффициент активности метанола при низких его концентрациях меньше 1, а с уменьшением концентрации этанола в смеси его коэффициент активности становится больше 1. Однако в работе не были исследованы области концентраций, где один из компонентов присутствовал в смеси в незначительном количестве.

Нами были измерены скорости растворения ПВА в смесях, в которых в одном случае этанол присутствовал в больших количествах (0—80 мол. %) и изменение его концентрации от смеси к смеси было значительным (более 5 мол. %), а в другом — этанол служил малой добавкой к метанолу. Изменение концентрации его от смеси к смеси было порядка 0,1—0,2 мол. %. Полученные данные представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1а, в первом случае увеличение концентрации этанола влечет за собой уменьшение скорости растворения ПВА. Но очень малые добавки этанола оказывают значительное влияние на скорость растворения полимера. Кривая свойство — состав, положительно отклоняясь от идеальности, при концентрации 99,8 мол. % метанола и 0,2 мол. % этанола в смеси проходит через максимум (рис. 1б). Значение скорости растворения в экстремальной точке более чем на 20% превосходит скорость растворения ПВА в чистом метаноле.

Это явление нельзя объяснить изменением структуры ПВА под действием этанола, так как оба спирта являются индифферентными растворителями полимера. По-видимому, увеличение скорости растворения в метаноле с малыми добавками этанола можно приписать изменению структуры метилового спирта. Самойлов [9] и Крестов [10],

исходя из термохимического изучения указанной системы, предполагают, что структура метанола разрушается при добавлении к нему небольших количеств этанола. Итак, малые добавки этанола вызывают увеличение скорости растворения ПВА, в то время как большие количества его уменьшают скорость растворения.

Далее нами были определены скорости растворения ПВА в метаноле с малыми добавками солей NaJ, KJ, KSCN и NH_4SCN . Результаты опытов представлены на рисунке 2.

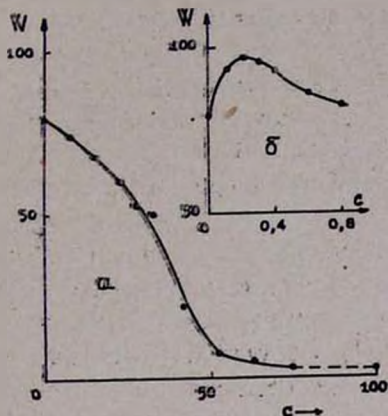


Рис. 1. Зависимость скорости растворения ПВА ($M=105000$) в системе метанол—этанол от концентрации этанола (C , мол. %). Пунктирной линией обозначена не исследованная область.

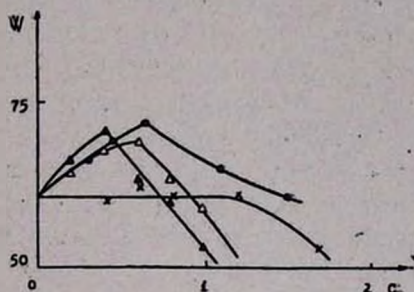


Рис. 2. Зависимость скорости растворения ПВА ($M=211700$) в метаноле от концентрации добавляемой соли (C , мол. %): NaJ — (X), KJ — (●), KSCN — (▲), NH_4SCN — (Δ).

Как видно из рисунка, кривые скорости растворения в зависимости от состава в случае солей KJ, KSCN и NH_4SCN проходят через максимум. Прибавление NaJ к метанолю сначала не влияет на скорость растворения ПВА, затем последняя уменьшается.

Наблюдаемое нами увеличение скорости растворения полимера в вышеозначенных системах (кроме метанол—NaJ) превышает возможные ошибки эксперимента. Максимальные значения скорости растворения превосходят скорости растворения в чистом метаноле в случае KJ и KSCN на $\approx 15\%$, в случае NH_4SCN на $\approx 13\%$ (максимальные погрешности в наших опытах составляют 5–8%). Концентрации добавляемых солей, вызывающих наибольшую скорость растворения в метаноле, равны для KSCN — 0,4, для KJ — 0,637 и для NH_4SCN — 0,4–0,6 мол. %.

Сравнение действия солей на скорость растворения ПВА в метаноле показывает, что и катион (KJ—NaJ, KSCN— NH_4SCN) и анион (KJ—KSCN) оказывают влияние на процесс растворения полимера.

Объяснить однозначно полученные данные за недостаточностью большого экспериментального материала в настоящее время трудно. Однако можно предполагать, что одним из факторов, вызывающих

наблюдаемое изменение скорости растворения ПВА в метаноле с добавками солей является нарушением структуры спирта под действием вводимых ионов—разрушаются ассоциаты спирта в сторону мономерных молекул. (Не исключено, что параллельно идут еще какие-либо процессы, также влияющие на скорость растворения полимера).

Чтобы исключить предположение о воздействии солей на полимер, были определены характеристические вязкости двух проб ПВА в метаноле. Одна проба подвергалась растворению в метаноле с добавками в последний КJ и затем осаждалась дистиллированной водой. После этого полимер отмывался от соли путем многократного растворения в чистом метаноле с последующим осаждением водой и высушивался до постоянного веса в вакуум—сушильнике. Со второй пробой был проведен холостой опыт (т. е. без КJ). Полученные значения характеристических вязкостей в пределах погрешности определения не отличаются друг от друга.

Поскольку в системах метанол—соль растворителем ПВА является только спирт, то интересно было сравнить полученные нами данные по скорости растворения полимера в метаноле с малыми добавками КJ и NaJ с данными Мищенко и сотрудников [11], рассчитавших значения неидеальных долей относительных парциальных молярных (о. п. м.) энтропий спирта в тех же растворителях. Неидеальные доли о. п. м. энтропии $(\bar{S}_1 - \bar{S}_1^0)_{\text{неид.}}$ получаются вычитанием из полного значения $(\bar{S}_1 - \bar{S}_1^0)$ идеального изменения энтропии $-R \ln N_1$ при смешении. Согласно данным авторов, $(\bar{S}_1 - \bar{S}_1^0)_{\text{неид.}}$ при прибавлении КJ к метанолу сначала увеличивается при концентрации $\approx 0,87$ мол. % КJ в смеси, достигает максимального значения и затем падает. Прибавление малых добавок NaJ к спирту первоначально ведет к незначительному уменьшению, $(\bar{S}_1 - \bar{S}_1^0)_{\text{неид.}}$. При достижении концентрации $\approx 6,22$ мол. % NaJ в смеси падение становится более резким. Таким образом, ход кривых скорости растворения—состав и $(\bar{S}_1 - \bar{S}_1^0)_{\text{неид.}}$ —состав подобен.

По мнению Мищенко и сотрудников [11], Крестова [12], добавки некоторых солей к метанолу меняют (разрушают или упорядочивают) его структуру: 1. Введение одноатомного иона в жидкость нарушает взаимную упорядоченность молекул, характерную для чистого растворителя—эффект разупорядочения. 2. С другой стороны, действие поля иона, нарушая (разупорядочивая) структуру жидкости, определенным образом ориентирует молекулы ее в этом поле—эффект упорядочения.

Следовательно, можно ожидать, что ионы K^+ , NH_4^+ , J^- , SCN^- , имеющие большие размеры, при внедрении в метанол нарушают, разрыхляют его структуру (возможно до отдельных молекул), что сопровождается увеличением скорости растворения ПВА. Однако дальнейшее увеличение концентрации ионов приводит к тому, что

действие сольватационного процесса становится более значительным, в результате чего скорость растворения ПВА уменьшается.

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՎԵԼՈՒ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Մ. ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՂԵՐԻ ԵՎ ԷԹԱՆՈԼԻ ՓՈՔՐ ՀԱՎԵԼՈՒԹՅՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՄԵԹԱՆՈԼՈՒՄ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԼՈՒԾՎԵԼՈՒ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ե. Վ. ՏՈՒՄԱՆՈՎԱ, Ե. Ն. ԱԹԱՆԱՍՅԱՆ, Գ. Ա. ՄԱՐՄԱՐՅԱՆ ԵՎ Հ. Հ. ԶԱԼԹԻՎՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Որոշված են պոլիմիսիլացետատի (ՊՎԱ) լուծվելու արագությունը մեթանոլ-էթանոլ խառնուրդներում՝ կախված խառնուրդի բաղադրությունից և մասնաշաղկապված են նաև մի քանի աղերի (NaJ , KJ , KSCN , NH_4SCN) փոքր քանակներով հավելույթների ազդեցությունը մեթանոլում հիշյալ պոլիմերի լուծվելու արագության վրա:

Ստացված տվյալները վկայում են այն մասին, որ մեթանոլին էթանոլի համեմատաբար մեծ քանակների ավելացումը փոքրացնում է ՊՎԱ-ի լուծվելու արագությունը, մինչդեռ էթանոլի շնչին քանակներ ($0,1-0,8$ մոլ%) ավելացնելը պոլիմերի լուծվելու արագությունը, համեմատած մաքուր մեթանոլում լուծվելու հետ, մեծացնում է մոտ 23% -ով:

Մեթանոլ-աղ սխտեմների դեպքում $0,2-0,65$ մոլ% կոնցենտրացիաների տիրույթում պոլիմերի լուծվելու արագությունը—բաղադրությունը կորերը նույնպես անցնում են առավելագույնով (բացառությամբ NaJ -ից):

Ենթադրվում է, որ ՊՎԱ-ի մեթանոլում լուծվելու արագության մեծացումը էթանոլի, KJ -ի, KSCN -ի և NH_4SCN -ի փոքր հավելույթների ներկայությամբ, հավանաբար կախված է վերջիններիս ազդեցությամբ մեթանոլի կառուցվածքի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. В. Туманова, Е. А. Атанасян, О. А. Чалтыкян, Ученые записки. ЕГУ, естествознания, 1, 125 (1968).
2. Е. Н. Атанасян, Е. В. Туманова, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 20, 801 (1967).
3. Е. В. Туманова, Е. Н. Атанасян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 22, 111 (1969).
4. А. Е. Маковецкий, ЖРХО, 40, 1715 (1908); С. М. Huggins, G. C. Pimental, J. N. Shooley, J. Chem. Phys., 23, 1244 (1955); Ch. R. Mueller, E. R. Kearns, J. Phys. Chem., 62, 1441 (1958); E. R. Kearns, J. Phys. Chem., 65, 314 (1961); A. N. Campbell, E. M. Kartzmark, H. Friesen, Canad. J. Chem., 39, 735 (1961); В. Е. Сабинин, В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, Изв. ВУЗ СССР, химия и хим. технолог., 10, 34 (1967).
5. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, ИЛ, Москва, ч. II, 1958, стр. 236.
6. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, ИЛ, Москва, 1958.

7. К. П. Мищенко, В. П. Тунгусов, Теоретическая и экспериментальная химия, 1, 55 (1965).
8. H. H. Amer, R. R. Paxton, M. van Winkle, Ind. Eng. Chem., 48, 142 (1956).
9. О. Я. Самойлов, Н. Б. Рабинович, К. Т. Дудникова, Ж. структ. хим., 6, 768 (1965).
10. Г. А. Крестов, В. И. Клопов, Ж. структ. хим., 7, 608 (1966).
11. М. Л. Клюева, К. П. Мищенко, Ж. структ. хим., 3, 283 (1962); К. П. Мищенко, В. В. Соколов, Ж. структ. хим. 5, 819 (1964).
12. Г. А. Крестов, Ж. структ. хим., 3, 516 (1962).