

УДК 678.744:53

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ВОДЕ**

***A. A. Tager, A. A. Anikeeva, L. B. Adamova,
B. M. Andreeva, T. A. Kuz'mina, M. V. Chilipotkina***

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению водных растворов поливинилового спирта, до сих пор нет ясности относительно влияния температуры на взаимную смешиваемость этих компонентов. Одни исследователи указывают, что растворимость поливинилового спирта в воде с повышением температуры увеличивается [1]; другие считают, что поливиниловый спирт в воде лучше растворяется при охлаждении [2, 3]. Такие противоречивые данные связаны, во-первых, с тем, что образцы поливинилового спирта, применяемые для исследования, отличаются числом ацетильных групп, что должно сказываться на их растворимости в воде. Во-вторых, разные исследователи работают с растворами в разных областях температур и составов.

В данной работе сделана попытка изучения взаимной смешиваемости поливинилового спирта и воды в широкой области температур и составов. Помимо диаграммы состояния этой системы были изучены температурные коэффициенты светорассеяния и термодинамического сродства компонентов.

Экспериментальная часть

Для исследования была взята фракция поливинилового спирта (ПВС) мол. веса 43 000 с ацетильным числом 2,3%.

Фракционирование проводили при комнатной температуре из 5%-ного водного раствора ПВС осаждением ацетоном. Полученные фракции переосаждали добавлением их растворов в 10-кратный по сравнению с их объемом объем осадителя и сушили при остаточном давлении 0,1 мм и 80° до постоянного веса. Ацетильные числа определяли по методике [4].

Молекулярный вес с полимера определяли методами вискозиметрии и светорассеяния. Вискозиметрический молекулярный вес, рассчитанный по уравнению $[\eta] = 5,95 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,63}$ [5], был равен 46 000, что удовлетворительно совпадало со средневзвешенным значением $M_w = 40 000$ и свидетельствовало о мономолекулярности исследуемого образца.

Для приготовления растворов применяли дважды перегнанную воду (бидистиллят), которую обеспыливали путем многократной вакуумной перегонки. Водные растворы ПВС очищали по методике [6]. Для этого в 0,7%-ные растворы добавляли ~2% хлороформа. Образующуюся эмульсию центрифугировали в течение 50 мин. на центрифуге типа Т-14Р с $g = 20 000$ и оптимальным числом оборот в минуту 15 000. Степень очистки растворов и воды контролировали по полному отсутствию асимметрии светорассеяния.

Диаграммы состояния ПВС — вода. Точные навески полимера и воды помещали в ампулы из стекла пирекс. Образующуюся смесь, которая занимала четвертую часть объема ампулы, охлаждали до температуры жидкого азота и после удаления из ампулы воздуха до остаточного давления 1 мм ее запаивали. Запаянные ампулы помещали в металлический блок с электрическим обогревом. Скорость изменения температуры во всех опытах была равна 1 град/час и вблизи температуры расслаивания — 0,3 град/час. Наблюдения за поведением системы вели визуально через специальное отверстие в металлическом блоке. За температуру фазового рас-

слоения принимали температуру появления опалесценции, после чего раствор расслаивался на две фазы.

Термодинамическое сродство компонентов оценивали по величине разности химического потенциала воды в растворе μ_1 и до растворения μ_1^0 . Эту величину рассчитывали по уравнениям

$$\Delta\mu_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0} \quad (1)$$

и

$$\Delta\mu_1 = -\pi V_1, \quad (2)$$

где p_1 — парциальное давление пара воды над раствором, p_1^0 — давление насыщенных паров воды при той же температуре T , π — осмотическое давление раствора и V_1 — парциальный мольный объем растворителя, который для достаточно разбавленных растворов принимали равным его мольному объему V_1^0 .

Давление пара p_1 определяли при 25 и 78° в установке с капиллярной бюреткой, которая подробно описана в [7]. Установка позволяет одновременно определить количество поглощенного пара сорбата одним граммом полимера a (ммоль/г) и равновесное давление пара p_1 , следовательно, построить изотерму сорбции.

Осмотическое давление растворов рассчитывали по уравнению

$$\pi = RT \left(\frac{1}{M} c + A_2 c^2 \right), \quad (3)$$

где c — концентрация раствора (г/мл), M — молекулярный вес поли-

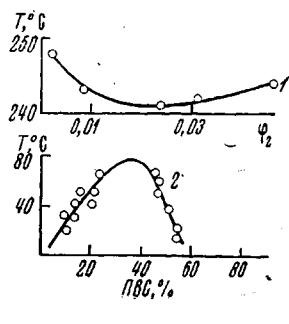


Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма состояния системы вода — поливиниловый спирт (1); кривая 2 — из работы [1]

Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды на ПВС при 25° (1) и 78° (2)

мера и A_2 — второй вириальный коэффициент, определенный из данных по светорассеянию растворов. Релеевское рассеяние света растворов разных концентраций определяли по методике, описанной ранее [8].

Результаты и их обсуждение

Диаграмма состояния системы ПВС — вода. На рис. 1 представлена кривая взаимного смешения ПВС и воды (кривая 1), полученная нами для сравнительно разбавленных растворов [9]. Она свидетельствует о существовании нижней критической температуры смешения (НКТС), лежащей в области температур, значительно выше температуры кипения растворителя. Такого типа НКТС, предсказанные для систем, в которых молекулы компонентов отличаются размерами [10], обнаружены для многих систем полимер — растворитель [11—14].

Растворы концентрации до 6% в наших опытах не расслаивались при длительном охлаждении вплоть до 0°. Однако более концентрированные водные растворы ПВС примерно того же молекулярного веса при охлаждении расслаиваются, о чем свидетельствует кривая взаимной растворимости, взятая из работы [1] и представленная на рис. 1 (кривая 2).

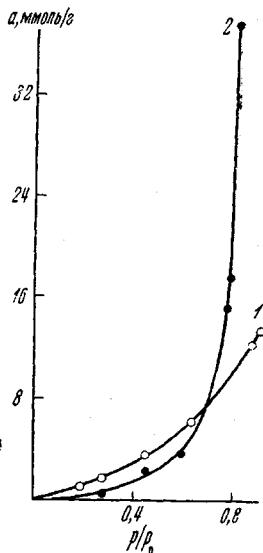


Рис. 2

Таким образом, подобно другим системам полимер — растворитель, система ПВС — вода характеризуется верхней (ВКТС) и нижней критическими температурами смешения, т. е. фазовое расслоение наступает как при охлаждении, так и при нагревании.

Температурная зависимость термодинамического сродства ПВС и воды. На рис. 2 представлены изотермы сорбции паров воды на образце ПВС в координатах $a = f(p / p_0)$ при двух температурах. Обращает на себя внимание факт пересечения кривых, указывающий на различное поведение системы в разных областях относительных давлений пара, а именно: в области $p / p_0 < 0,7$ ПВС сорбирует воду тем больше, чем ниже температура; при $p / p_0 > 0,7$ сорбционная способность ПВС возрастает с увеличением температуры.

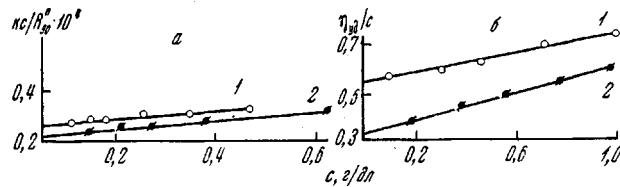


Рис. 3. Зависимость k_c / R_90'' (а) и приведенной вязкости (б) от концентрации при 25° (1) и 50° (2) (k — постоянная величина для данной системы полимер — растворитель)

Измерения давления пара H_2O над более разбавленными растворами производить очень трудно из-за конденсации паров. Поэтому с целью оценки сродства ПВС и воды в области очень больших разбавлений нами были определены вторые вириальные коэффициенты. Их значения рассчитывали из концентрационной зависимости избыточного светорассеяния растворов, представленной на рис. 3, а для двух температур. Одновременно при этих же температурах была изучена концентрационная зависимость приведенной вязкости (рис. 3, б).

Значения вторых вириальных коэффициентов A_2 , характеристической вязкости $[\eta]$ и констант Хагганса k' , рассчитанных по уравнению $\eta_{sp} / c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$, приведены ниже.

	25	50
$A_2 \cdot 10^4$, см ³ моль/с ²	1,1	0,7
$[\eta]$	0,54	0,36
k'	0,62	1,32

Отсюда следует, что с повышением температуры второй вириальный коэффициент A_2 уменьшается, что совпадает с результатами [3]. Одновременно с этим уменьшается характеристическая вязкость $[\eta]$ и возрастает k' .

Используя значения A_2 , по уравнению (3) рассчитывали значения осмотического давления π и по уравнению (2) — значения $\Delta\mu_1$. Полученные нами на основании данных по светорассеянию значения $\Delta\mu_1$ находятся в хорошем согласии с теоретически рассчитанными по уравнению Флори [2]. Это видно из следующего:

c , г/дл	T , °C	25	50
$-\Delta\mu \cdot 10^3$, кал/моль (по нашим данным)		3,46	3,32
$-\Delta\mu \cdot 10^3$, кал/моль (по данным [2])		3,79	3,70

На рис. 4 представлена зависимость рассчитанных по уравнениям (1) и (2) значений $\Delta\mu_1$ от объемной доли полимера в растворе. На рисунке отчетливо видны три области концентраций, для которых наблюдаются раз-

ные знаки температурного коэффициента парциальной свободной энергии смешения $\partial\Delta\mu_1 / \partial T$: в области составов с $\varphi_2 > 0,9$ и $\varphi_2 < 0,02$ отрицательное значение $\Delta\mu_1$ с повышением температуры уменьшается ($\partial\Delta\mu_1 / \partial T > 0$); в промежуточной области составов отрицательные значения возрастают с повышением температуры ($\partial\Delta\mu_1 / \partial T < 0$).

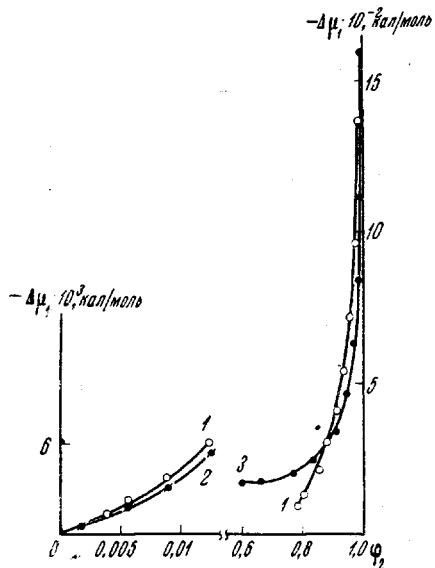


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость разности химического потенциала $\Delta\mu_1$ от объемной доли полимера в растворе: 1 — 25; 2 — 50 и 3 — 78°

Рис. 5. Температурная зависимость избыточного светорассеяния водных растворов ПВС; $c = 0,7$ (1) и 4,0 г/дл (2)

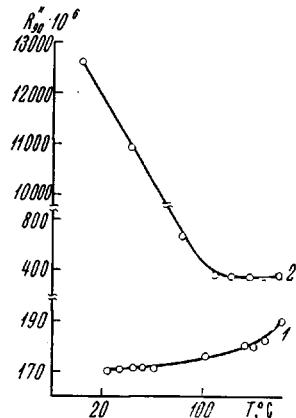


Рис. 5

Температурная зависимость избыточного светорассеяния растворов. Из рис. 5 видно, что знак температурного коэффициента R_{90}'' также различный для растворов разных концентраций: светорассеяние разбавленных растворов сравнительно невелико и с повышением температуры возрастает; светорассеяние умеренно концентрированных растворов очень велико и резко уменьшается с повышением температуры.

Приведенный в данной работе экспериментальный материал свидетельствует о том, что система ПВС — вода имеет как ВКТС, так и НКТС. При этом кривые взаимного смещения, отвечающие ВКТС и НКТС, смешены относительно друг друга по оси концентраций. Поэтому термодинамическое средство между компонентами меняется с температурой по-разному в разных областях составов. Это четко видно из рис. 4, который согласуется с представлениями, изложенными в [15]. Из рисунка видно, что существуют три области концентраций, в которых значения $\Delta\mu_1$ с температурой меняются по-разному. В области, богатой водой (концентрация растворов много меньше, чем φ_2 , отвечающая левой ветви кривой 2), и в области, богатой полимером (концентрация раствора много больше той, которая соответствует правой ветви кривой 2), начиная с комнатной температуры, при нагревании $\Delta\mu_1$ становится менее отрицательной величиной. Это означает, что уже в области температур, далеких от НКТС, термодинамическое средство ПВС и воды с ростом температуры ухудшается. Это подтверждается результатами температурной зависимости характеристической вязкости и вискозиметрической константы Хаггинса.

При концентрациях, приближающихся к точкам расслоения, термодинамическое средство воды к ПВС с ростом температуры улучшается (величина $\Delta\mu_1$ становится менее отрицательной).

Наблюдающиеся четко выраженные три области концентраций с различной температурной зависимостью растворимости ПВС, с нашей точки зрения, являются следствием наличия различных структур в растворах разной концентрации, на что нами уже обращалось внимание ранее [8].

В области разбавленных растворов (до $\varphi_2 = 0,01 - 0,02$) присутствуют не отдельные молекулы, а их агрегаты, имеющие пачечную фибриллярную структуру. Об этом свидетельствуют результаты электронно-микроскопического исследования растворов полимеров [16], а также данные по их светорассеянию [8] и, в частности, светорассеянию водных растворов ПВС [3]. Пачки ПВС окружены сольватным слоем молекул воды, вступающих в водородные связи с группами OH полимера. Эти связи, очевидно, менее прочные, чем водородные связи между макромолекулами внутри пачки. Поэтому сами пачки при нагревании даже до 100° не распадаются [3], а степень сольватации уменьшается, что приводит к увеличению размеров флюктуаций концентрации, т. е. к увеличению микрогетерогенности системы. Это выражается в возрастании интенсивности светорассеяния с температурой (рис. 5, кривая 1).

При увеличении концентрации в результате взаимодействия пачек друг с другом образуются беспорядочные флюктуационные пространственные сетки, что всегда сопровождается резким возрастанием светорассеяния [8]. Прочность таких сеток меньше прочности агрегатов, из которых она образована [17]. Поэтому при нагревании они разрушаются, вызывая уменьшение рассеяния света (рис. 5, кривая 2), что приводит к образованию более гомогенных систем и сопровождается увеличением отрицательных значений $\Delta\mu_1$.

Эти флюктуационные сетки существуют в широкой области составов, причем по мере увеличения концентрации происходит их упорядочение с одновременным выжиманием растворителя [18]. В случае такой системы как ПВС — вода это приводит к образованию студня [1], между структурами которого имеются сольватные слои воды. При нагревании, по-видимому, степень сольватации также уменьшается, что сопровождается уменьшением отрицательных значений $\Delta\mu_1$.

Таким образом, различные знаки температурных коэффициентов термодинамического сродства $\Delta\mu_1$ и светорассеяния раствора в разных областях концентрации обусловлены различными структурными образованиями и превалирующей ролью ассоциации или сольватации. Возрастание степени ассоциации и уменьшение степени сольватации приводит к увеличению размеров флюктуаций концентрации, к росту агрегатов макромолекул и ультрамикроскопических капелек воды. В конечном итоге происходит макрорасслаивание системы.

При достаточно высоких температурах и приближении ее к НКТС во всей области составов растворимость ПВС и воды резко ухудшается и происходит фазовое разделение компонентов. При этом наблюдается также специфическое для этой системы явление: помутнение, возникающее в системе при НКТС, не исчезает при охлаждении.

Необратимое помутнение свидетельствует о потере растворимости ПВС в воде, что может быть следствием произошедших химических реакций спшивания и образования пространственного нерастворимого полимера. Реакции спшивания всегда возможны при нагревании самого ПВС [19], однако в его разбавленных растворах они не происходят, так как молекулы находятся на очень далеких друг от друга расстояниях. Действительно, длительное нагревание (10—14 час.) растворов с концентрацией до 6% до температур, даже на 1° ниже температур фазового расслоения ($T_{\text{ф.р.}}$), помутнения не вызывает. Следовательно, химические реакции спшивания происходят именно при критических условиях, когда им предшествует сближение макромолекул до расстояний, на которых могут образовываться химические связи. Этот результат подтверждает концепцию, что химические реакции полимеров происходят иначе при структурообразовании [20].

Таким образом, весь представленный материал свидетельствует о сложности системы ПВС — вода и о том, что температурный коэффициент растворимости ПВС в воде зависит от изучаемой области температур и концентраций. В области разбавленных и очень концентрированных систем во всей области температур с ее повышением вода становится более плохим растворителем ПВС, о чем свидетельствуют, в частности, приведенные выше данные. В области средних концентраций при более низких температурах при нагревании растворимость ПВС в воде улучшается, в области более высоких температур — ухудшается.

Следует помнить также, что взаимная смешиваемость воды и ПВС зависит от числа ацетильных групп и молекулярного веса полимера [21, 22].

Выводы

1. Изучены диаграммы состояния системы поливиниловый спирт (ПВС) — вода в широком диапазоне температур, температурная зависимость избыточного релеевского рассеяния света и вязкости разбавленных и умеренно концентрированных растворов; получены изотермы сорбции патров воды на ПВС при двух температурах. Рассчитаны разности химических потенциалов воды $\Delta\mu$, для разных концентраций и температур.

2. Показано, что система ПВС — вода имеет как верхнюю, так и нижнюю критические температуры смешения (ВКТС и НКТС), т. е. фазовое расслоение происходит как при охлаждении, так и при нагревании.

3. Из данных по температурным коэффициентам термодинамического средства и избыточного светорассеяния следует, что в области очень малых и очень больших концентраций полимера в растворе растворимость ПВС в воде с повышением температуры ухудшается во всем интервале температур. В промежуточной области концентраций при более низких температурах ПВС лучше растворяется при нагревании, при приближении к НКТС нагревание приводит к ухудшению растворимости.

4. Помутнение, возникающее в системе при НКТС, не исчезает при охлаждении. Потеря растворимости полимера объяснена реакциями спшивания, которым способствует структурообразование в момент фазового расслоения системы.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
11 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Н. Кормановская, Проблемы физико-химической механики, изд-во «Знание», 1967, стр. 81; Г. Н. Кормановская, Э. И. Евко, В. В. Чураков, В. В. Лукьянович, И. Н. Владавец, Коллоидн. ж., 30, 696, 1968.
- H. A. Dieu, J. Polymer Sci., 12, 417, 1954.
- T. Matsuo, H. Inagaki, Makromolek. Chem., 53, 130, 1962; 55, 150, 1962; T. Matsuo, Chem. High. Polymers Japan, 16, 603, 1959.
- Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1967, стр. 423.
- A. Viegnewicz, J. Polymer Sci., 35, 321, 1959.
- J. Viegardi, Makromolek. Chem., 72, 205, 1964.
- А. А. Тагер, Сб. Лекции 3-й школы по методам очистки и оценки чистоты мономеров и полимеров, Черноголовка, 1969, стр. 190.
- А. А. Тагер, В. М. Андреева, Е. М. Евсина, Высокомолек. соед., 6, 1901, 1964; А. А. Тагер, В. М. Андреева, J. Polymer Sci., C16, 1145, 1967.
- В. М. Андреева, А. А. Тагер, А. А. Анисеева, Т. А. Кузьмина, Высокомолек. соед., Б11, 555, 1969.
- D. Patterson, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
- P. J. Freeman, J. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20, 1960; G. Allen, C. H. Walker, Polymer, 6, 181, 1965.
- J. B. Kinsinger, L. E. Ballard, J. Polymer Sci., B2, 879, 1964.
- Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б10, 235, 1968.

14. А. А. Тагер, А. А. Анисеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черновскутова, Высокомолек. соед., А10, 1661, 1968.
15. И. Пригожин, Р. Де Фэй, Химическая термодинамика, изд-во «Наука», 1966.
16. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 159, 885, 1964.
17. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев, М. С. Луцкий, Н. Е. Беркович, И. М. Грановская, Т. А. Чарикова, Высокомолек. соед., А10, 2044, 1968.
18. С. Я. Френкель, В. Г. Барапов, Н. С. Бельникович, Ю. Н. Панов, Высокомолек. соед., 6, 1917, 1964.
19. Сакурада, Химия и технология полимеров, 1964, № 10, 80.
20. В. А. Каргин, Докл. на XVII конференции по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969; Н. А. Плато, Докл. на XVII конференции по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969.
21. G. Rehage, Kunststoffe, 53, 605, 1963.
22. F. F. Nord, M. Bier, S. N. Timashoff, J. Amer. Chem. Soc., 73, 289, 1951.

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE SOLUBILITY OF POLYVINYL ALCOHOL IN WATER

*A. A. Tager, A. A. Anikeeva, L. V. Adamova, V. M. Andreeva,
T. A. Kuzmina, M. V. Tsilipotkina*

Summary

Diagrams of polyvinyl alcohol (PVA) — water phase state in a wide range of temperatures, temperature dependence of excess Rayleigh scattered light and the viscosity of dilute and moderately concentrated solutions were studied. Isotermes of sorption of water vapours on samples of PVA at two temperatures were obtained. The difference of chemical potentials at different temperatures and concentrations was calculated. It was discovered that besides the already known upper critical temperature (75°), solutions of PVA in water have a lower critical temperature (242°), that is phase separation occurs during both heating and cooling. It was shown, that the temperature coefficient PVA dissolution in water has different signs depending on the temperature range and concentration. At very small and large concentrations of polymer during the whole range of temperatures dissolution in water decreases with an increase in temperature. At an intermediate concentration range at lower temperatures the solubility of PVA in water increases during heating, in a range of higher temperatures — decreases. An attempt was made to explain the obtained results using a former concept of the authors on structure formation in polymer solution of different composition.
