

церин — вода прививка ПАН протекает только в его наиболее доступных участках.

3. Комплексом структурных методов исследования показана зависимость надмолекулярной структуры привитых ПАН волокон от характера их предварительной обработки.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
18 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Х. РАЗИКОВ, Э. Д. ТЯГАЙ, П. П. ЛАРИН, Х. У. УСМАНОВ, Высокомолек. соед., **A9**, 393, 1967.
2. К. Х. РАЗИКОВ, Э. Д. ТЯГАЙ, Ю. Т. Ташпулатов, Х. У. Усманов, Ж. прикл. химии, **41**, 2706, 1968.
3. М. САДЫКОВ, Диссертация, 1967.
4. У. АЗИЗОВ, Х. У. Усманов, Ю. П. ПУТИЕВ, Ю. Т. Ташпулатов, Физика и химия природных и синтетических полимеров, вып. I, Изд-во АН УзбССР, 1962, стр. 29.
5. L. Segal, J. Greely, A. Martin, J. Congrad, Text. Res. J., **29**, 789, 1959.
6. Х. У. Усманов, Т. Сайдалиев, Ю. Т. Ташпулатов, Сб. Химия и физико-химия природных и синтетических полимеров, вып. 2, Ташкент, 1964, стр. 5.

УДК 541.64:532.77-3

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА, ИМЕЮЩИХ ВЕРХНИЕ И НИЖНИЕ КРИТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СМЕШЕНИЯ

*А. А. Тагер, А. А. Анисеева, В. М. Андреева,
С. А. Вшивков **

Теория Пригожина, получившая развитие в работах Паттерсона [1], предсказывает наличие для любой системы полимер — растворитель как верхней, так и нижней критических температур смешения (ВКТС и НКТС), которые для ряда систем были экспериментально обнаружены [2—4]. Однако для некоторых полимерных растворов удается наблюдать только НКТС, а при охлаждении вплоть до температуры замерзания растворителя расслоения не происходит. Примером является система поливинилацетат (ПВА) — этилацетат [3]. Нами было высказано предположение о том, что такое явление должно иметь место для полимерных систем, компоненты которых близки по химическому строению. В то же время разница в химическом строении и размерах молекул смешиваемых компонентов должна приводить к существованию обоих типов критических температур смешения (КТС) [3].

С этой точки зрения для системы ПВА — метанол следовало ожидать наличия как ВКТС, обнаруженной ранее [3], так и НКТС. В этой связи представляло интерес изучение диаграммы состояния системы ПВА — метанол в широкой области температур и исследование процессов, предшествующих расслоению в системах ПВА — метанол и ПВА — этилацетат.

В качестве объектов исследования были взяты две фракции ПВА с молекулярными весами (M) $1 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^5$ (определен методом светорассеяния).

Были изучены диаграммы состояния системы ПВА — метанол и температурная зависимость релеевского светорассеяния и вязкости растворов ПВА в метаноле и этилацетате.

Методики фракционирования, очистки растворителей и растворов, изучения диаграмм состояния и светорассеяния описаны в [3, 5].

* В экспериментальной части принимала участие Н. Ланцева.

Вязкость растворов измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде при свободном истечении. Время истечения этилацетата при 20° равно 80,1, метанола — 117 сек. Специальными опытами было показано, что для исследуемых растворов зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига подчиняется закону Ньютона.

Диаграмма состояния системы ПВА — метанол, изученная для образца с $M = 1 \cdot 10^5$, представлена на рис. 1, из которого видно, что эта система имеет как ВКТС, так и НКТС, равные $-3,2$ и 218° соответственно. Следовательно, в этой системе фазовое расслоение наступает как при охлаждении, так и при нагревании.

Температурная зависимость светорассеяния. Кривая $R_{90}'' = f(T)$ (рис. 2) имеет тот же вид, что и для системы полистирол — циклогексан [3]: светорассеяние в области однофазных систем непрерывно изменяется с температу-

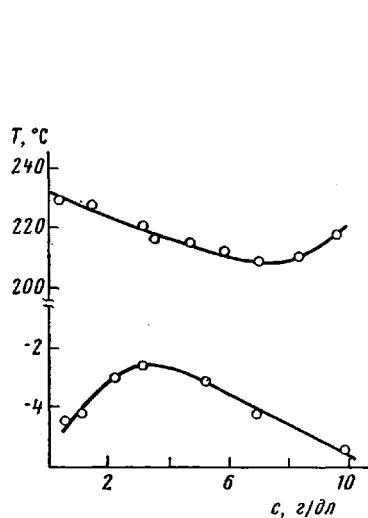


Рис. 1. Диаграмма состояния системы ПВА — метанол ($M_w = 1 \cdot 10^5$)

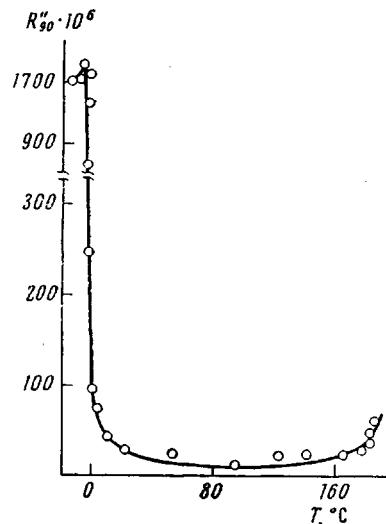


Рис. 2. Температурная зависимость избыточного релевского светорассеяния растворов R_{90}'' ПВА в метаноле ($c = 7,1$ г/дл)

рой. Оно минимально при $80—100^\circ$, а затем постепенно возрастает как при повышении, так и при понижении температуры. Особенно резкое возрастание светорассеяния наблюдается при приближении к температуре фазового расслоения раствора данной концентрации.

На рис. 3 представлена температурная зависимость избыточного светорассеяния более разбавленных растворов ПВА в метаноле в сравнительно узком температурном интервале. Для сравнения приведена аналогичная зависимость для системы ПВА — этилацетат. Отчетливо видна разница в поведении этих систем: в области температур, одинаково удаленных от НКТС обеих систем, для системы ПВА — этилацетат, не имеющей ВКТС, светорассеяние с температурой возрастает, а для системы ПВА — метанол вблизи ВКТС светорассеяние, наоборот, с увеличением температуры уменьшается.

Температурная зависимость вязкости. Для измерения вязкости разбавленных растворов ПВА в этилацетате и метаноле была взята фракция с $M = 5 \cdot 10^5$. Из рис. 4, на котором представлены полученные результаты, следует, что растворы ПВА в метаноле и этилацетате характеризуются разными знаками температурных коэффициентов относительной и характеристической вязкостей $[\eta]$; для системы ПВА — метанол с увеличением температуры $[\eta]$ и $\eta_{\text{отн}}$ возрастают, а для системы ПВА — этилацетат — убывают.

На основании имеющихся данных были построены графики зависимости логарифма абсолютной вязкости раствора $\lg \eta$ от обратной температуры, которая в изученном интервале температур является прямолинейной. Из наклона этих прямых рассчитывали значения теплот активации вязкого течения ΔH_v , концентрационная зависимость которых представлена на рис. 5. Из рис. 5 (кривая 1) видно, что теплота активации незначительно возрастает с увеличением концентрации для растворов ПВА в этилацетате и изменяется по кривой с минимумом, соответствующим концентрации $c = 1,0—1,2$ г/дл, для растворов ПВА в метаноле (рис. 5, кривая 2).

Приведенный в работе экспериментальный материал подтверждает предсказание теории о наличии в полимерной системе как ВКТС, так и НКТС. При этом ВКТС с увеличением молекулярного веса полимера воз-

растает. Так, для растворов ПВА с $M = 10^5$ ВКТС = $-3,2^\circ$, при $M = 5 \cdot 10^5$ ВКТС = $1,5^\circ$ [3].

Между кривыми растворимости находится область неограниченного смешения — однофазная система, в которой, однако, с изменением температуры непрерывно происходят процессы агрегирования и дезагрегирования, процессы увеличения и уменьшения размера флюктуаций концентрации, что проявляется в изменении интенсивности рассеянного света (рис. 2). Наиболее однороден раствор при $80-100^\circ$, когда наблюдается минимальное светорассеяние. При повышении и понижении температуры светорассеяние возрастает, т. е. размер флюктуаций концентрации увеличивается.

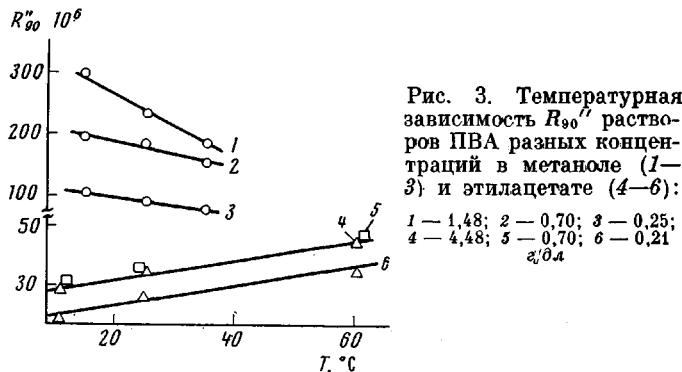


Рис. 3. Температурная зависимость R_90'' растворов ПВА разных концентраций в метаноле (1—3) и этилацетате (4—6):
1 — 1,48; 2 — 0,70; 3 — 0,25;
4 — 4,48; 5 — 0,70; 6 — 0,21
 дл

чивается. В области температур, далеких от КТС, — это гомофазные флюктуации [6], не нарушающие гомогенность системы. При приближении к КТС светорассеяние резко возрастает, наблюдается критическая опалесценция, флюктуации переходят из гомофазных в гетерофазные.

Таким образом, характер температурной зависимости релеевского рассеяния света свидетельствует о том, что фазовому расслоению предшествуют процессы, происходящие в гомогенной системе при температурах, значительно удаленных от КТС.

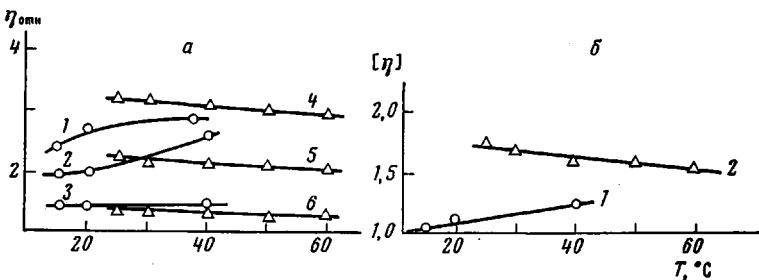


Рис. 4. Температурная зависимость относительной (а) и характеристической (б) вязкостей растворов ПВА:

а: 1—3 — в метаноле, 4—6 — в этилацетате; $c = 1,32$ (1); $0,84$ (2); $0,36$ (3); $1,03$ (4); $0,6$ (5); $0,2$ (6); б: 1 — в метаноле, 2 — в этилацетате

С этой точки зрения становится понятным и различный знак температурного коэффициента $[\eta]$ в системах полимер — растворитель, который наблюдали ранее [7—9]. Увеличение $[\eta]$ с ростом температуры наблюдается вблизи ВКТС, когда растворитель является термодинамически плохим по отношению к полимеру; с повышением температуры качество растворителя улучшается, клубок разбухает больше, вследствие чего $[\eta]$ возрастает.

В противоположность этому для систем, расслаивающие которых в этой области температур не происходит, но имеется НКТС, задолго до ее достижения качество растворителя начинает ухудшаться с повышением температуры; клубок разбухает меньше, $[\eta]$ уменьшается.

Таким образом, знак температурного коэффициента $[\eta]$ связан с типом КТС и может служить одним из признаков наличия для систем ВКТС и НКТС. В этом смысле попытку предсказания НКТС для растворов полисиленов по знаку температурного коэффициента $[\eta]$ [10] можно считать правомочной.

Различие в температурных коэффициентах $[\eta]$ и $\eta_{\text{отн}}$ разбавленных растворов полимеров приводит к различию в концентрационной зависимости

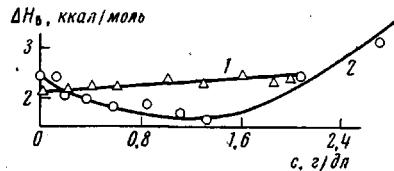


Рис. 5. Концентрационная зависимость теплоты активации вязкого течения растворов ПВА в этилацетате (1) и в метаноле (2)

теплоты активации вязкого течения ΔH_v . Для растворов полимеров в хороших растворителях (вдали от КТС) ΔH_v с ростом концентрации полимера непрерывно возрастает (рис. 5, кривая 1). Это подтверждается многочисленными данными [11].

Для растворов полимеров в плохих растворителях (вблизи ВКТС) наблюдается характерный минимум на кривой $\Delta H_v = f(c)$ в области больших разбавлений (рис. 5, кривая 2), что также следует из работ [12, 13].

На молекулярном уровне, как уже указывалось [12], уменьшение теплоты активации с концентрацией означает, что вязкость разбавленного раствора с повышением температуры понижается не так сильно, как вязкость растворителя. Это является следствием того, что разбухание клубка, находящегося в среде плохого растворителя, с повышением температуры возрастает. Начиная с некоторой концентрации, при которой клубки ассоциируют, этот эффект перестает играть роль и наблюдается увеличение ΔH_v с ростом концентрации.

Экстремальный характер зависимости теплоты активации от концентрации, как было показано [13], следует из уравнения Хаггинса. При малых концентрациях знак производной $d(\Delta H_v)/dc$ определяется знаком $d[\eta]/d(1/T)$, и для систем, $[\eta]$ которых с повышением температуры возрастает ($d[\eta]/d(1/T) < 0$), ΔH_v с повышением концентрации должна убывать. Такой же характер изменения ΔH_v с концентрацией был предсказан теоретически [14].

Выводы

1. Для системы поливинилацетат (ПВА) — метанол обнаружены верхняя и нижняя критические температуры смешения (ВКТС и НКТС), соответственно равные $-3,2$ и 218° .

2. Показано, что фазовому расслоению системы предшествуют процессы увеличения размеров флюктуации концентрации, происходящие в гомогенной области и проявляющиеся в изменении интенсивности избыточного светорассеяния с температурой. При приближении к ВКТС и НКТС интенсивность светорассеяния возрастает.

3. С типом КТС связан знак температурного коэффициента характеристической вязкости $[\eta]$. Вблизи ВКТС, когда растворитель является термодинамически плохим по отношению к полимеру, $[\eta]$ с повышением температуры возрастает. В системах с НКТС в области температур, значительно более низких, $[\eta]$ уменьшается с ростом температуры.

4. Темперация активации вязкого течения раствора ПВА в хорошем растворителе (этилацетате) непрерывно возрастает с концентрацией, а для растворов ПВА в плохом растворителе (метаноле) на кривой зависимости ΔH_v от концентрации при $c = 1,0-1,2 \text{ г/дл}$ наблюдается минимум.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
24 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. D. D. Patterson, International Symposium on Makromolekular Chemistry, Prague, 1965.
2. G. Allen, C. H. Baker, Polymer, 6, 181, 1965.
3. А. А. Тагер, А. А. Аникеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., A10, 1661, 1968.
4. P. J. Flory, I. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20, 1960.
5. А. А. Тагер, В. М. Андреева, Е. М. Евсина, Высокомолек. соед., 6, 1901, 1964.
6. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
7. T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 64, 1557, 1942.
8. L. H. Cragg, R. H. Sones, J. Polymer Sci., 9, 585, 1952.
9. W. R. Moore, M. Murphy, J. Polymer Sci., 56, 519, 1962.
10. Ф. Ф. Ходжеванов, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, О. Б. Семенов, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 283.
11. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, 145, 136, 1962.
12. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, К. Г. Хабарова, Высокомолек. соед., 6, 1593, 1964.
13. R. Okada, H. Tansawa, J. Polymer Sci., A3, 4294, 1965.
14. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A12, 1355, 1970.

УДК 541.64:532.77-3

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ИЗБЫТОЧНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ СМЕШЕНИЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С ВЕРХНИМИ И НИЖНИМИ КРИТИЧЕСКИМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ СМЕШЕНИЯ

*А. А. Тагер, Л. В. Адамова, М. В. Цилипотова,
Р. К. Кулешова, С. В. Федотова*

Наличие верхней и нижней критических температур смешения означает, что система при охлаждении и при нагревании расслаивается на две фазы. В промежуточной области температур система гомогенна.

Возникает вопрос, предшествуют ли расслоению какие-либо процессы, происходящие в однофазной гомогенной системе, и как они отражаются на изменении такой важной термодинамической функции, как свободная энергия смешения ΔG^m , которая является мерой термодинамического сродства между компонентами, т. е. характеризует «тенденцию компонентов системы к образованию гомогенного раствора» [1].

Характеристика исследованных систем

Система	$M \cdot 10^{-5}$	ВКТС, °C	НКТС, °C	Литература
Полиизобутилен — изооктан	24	—	162	[2]
Полиизобутилен — бензол	24	23	160	[3]
Полистирол — этилбензол	6,8	—	295	[4]
Полистирол — циклогексан	6,8	32	206,5	[5]
Поливинилацетат — этилацетат	2,8	—	204	[5]

В этой связи представляет интерес изучение температурной зависимости свободной энергии смешения для систем полимер — растворитель, обладающих как верхними (ВКТС), так и нижними (НКТС) критическими температурами смешения, перечень которых приведен в таблице.

Эксперимент сводился к определению давления пара растворителя над растворами полимеров определенной концентрации, для чего использовали метод капиллярной микробюретки, являющейся одним из вариантов объ-