

© 1991 г. Ш. А. Азизов, Р. Х. Махмудов, М. А. Магрупов
СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА
В ВОДЕ

Исследовано структурообразование водных растворов ПВС термодинамическим методом в широкой области температур. Изотермы сорбции проанализированы с помощью уравнения БЭТ. Рассчитаны параметры Флори – Хаггинса, кластерная функция, эффективный коэффициент диффузии при различных температурах. В процессе сорбции происходит сильное изменение структуры ПВС.

Существуют различные мнения о том, в каких условиях ПВС легче растворяется в воде. Одни считают, что растворимость ПВС в воде повышается с увеличением температуры [1], другие – что ПВС в воде лучше растворяется при охлаждении [2]. Растворение ПВС в воде представляет собой сложный процесс и зависит как от содержания в ПВС остаточных ацетатных групп [3], так и от степени кристалличности полимеров [4]. Эти характеристики оказывают большое влияние на взаимодействие ПВС с водой.

Задача данной работы – получение термодинамических параметров раствора ПВС в воде в интервале 298–373 К.

Для исследования брали ПВС производства Ереванского завода «Поливинилацетат» с $[\eta]=0,74$ дл/г в воде и содержанием ацетатных групп 4,27%.

Пленки получали путем изотермического испарения воды из 2%-ных растворов на ПЭ-подложке при 298 К, сушили до постоянной массы и затем длительное время вакуумировали при комнатной температуре. Для эксперимента использовали пленки толщиной 50–75 мкм. Сорбционные исследования проводили при комнатной температуре и на высокотемпературной сорбционной установке со спиральными весами Мак-Бена чувствительности $2 \cdot 10^3$ и $3,2 \cdot 10^3$ кг/м [5].

Кинетику сорбции паров воды пленками ПВС проводили по интервальной методике. Для определения коэффициентов диффузии пользовались зависимостью $\lg(M_\infty - M_t)/M_\infty$ от времени, которая, за исключением начального периода, линейна, причем наклон прямой определяется коэффициентом диффузии и толщиной пленок [6]. Здесь M_t и M_∞ – количество сорбированной воды в момент времени t и в состоянии сорбционного равновесия.

Плотность полимеров определяли пикнометрически.

Изотермы относительного давления паров воды над раствором ПВС с повышением температуры лежат ниже, чем изотермы, полученные при более низкой температуре (рис. 1). Изотермы сорбции при 363 К лежат ниже изотермы при 353 К, причем изотермы относительного давления паров воды над раствором ПВС при 298 К, как исключения, лежат ниже всех изотерм (рис. 1, кривая 1).

Исследование влияния температуры на термодинамическое средство между компонентами в системах ПВС – вода показывает особенности диаграммы состояния систем [7].

Для количественной оценки взаимодействия ПВС – вода вычислен параметр взаимодействия Флори – Хаггинса χ [8]. Концентрационная зависимость χ для систем ПВС – вода, представленная на рис. 2, дает информацию о качестве растворителя. При 298 К $\chi < 0$, но с увеличением концентрации воды χ возрастает до положительных значений, что указывает на физическую адсорбцию паров воды пленками ПВС [8]. Уменьшение χ с концентрацией воды происходит из-за взаимодействия вновь раскрывающихся с помощью воды полярных групп, при этом происходит

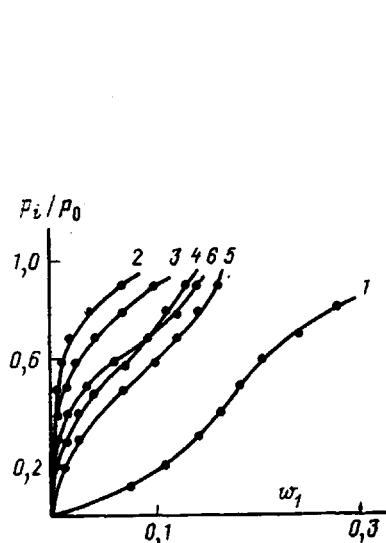


Рис. 1

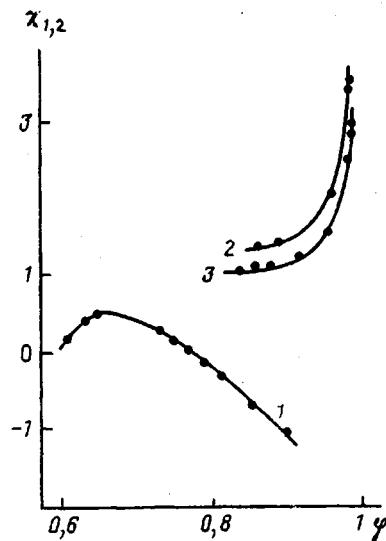


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость относительного давления паров воды над растворами ПВС при 298 (1), 313 (2), 323 (3), 343 (4), 353 (5) и 363 К (6)

Рис. 2. Концентрационная зависимость χ для системы ПВС – вода при 298 (1), 323 (2) и 343 К (3)

плавление агрегатов. Точка максимума при 298 К показывает переход от механизма физической адсорбции к механизму растворения [8], причем преобладающее влияние процесса растворения способствует ускоренному разрушению структурных образований. Большие положительные значения χ при 323 и 343 К указывают на плавление кристаллов [4] (рис. 2, кривая 2, 3). Исследование термодинамических свойств водных студней ПВС [9] указывает на плавление Н-связей в интервале 323–343 К. В то же время в разбавленных растворах ПВС – вода [10] кристаллическая структура не образуется.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что теория Флори – Хаггинса применима для систем ПВС – вода при 323 и 343 К, когда проявляется процесс набухания и плавления (расторжения) в системе ПВС – вода. При 298 К, когда имеет место одновременно адсорбция на поверхности и сорбция в массе (набухание) [11], эта теория неприменима. Такое поведение системы ПВС – вода можно объяснить наличием различных структур в растворах разной концентрации и температуры. Понижение χ с повышением температур (от 323 до 343 К) показывает соответствие типа КТС с термодинамическими параметрами смешения.

О принципиальном механизме взаимодействия можно получить представление, рассмотрев процесс взаимодействия ПВС с водой в рамках теории БЭТ [12] по уравнению

$$\frac{p_i/p_i^0}{a(1-p_i/p_i^0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{c-1}{a_m C} \frac{p_i}{p_i^0}, \quad (1)$$

где a — равновесное количество сорбированной воды, ммоль на 1 г ПВС; a_m — количество сорбированной воды, соответствующее мономолекулярному слою, ммоль/г; p_i/p_i^0 — относительное давление пара; C — постоянная.

Изотермы сорбции паров воды ПВС в координатах уравнения БЭТ представлены на рис. 3. С повышением температуры прямолинейность участка уменьшается. Искривление прямых линий в координатах уравнения БЭТ для систем ПВС – вода (при 298 К) при больших относи-

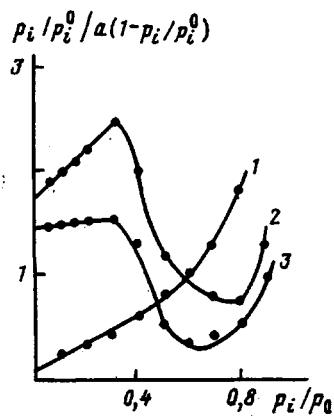


Рис. 3

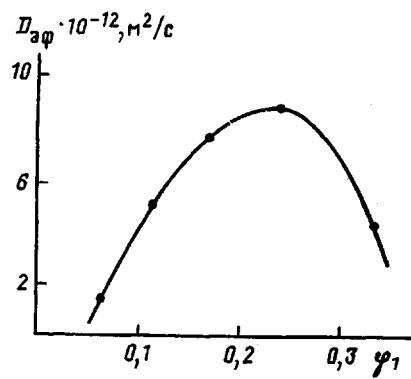


Рис. 4

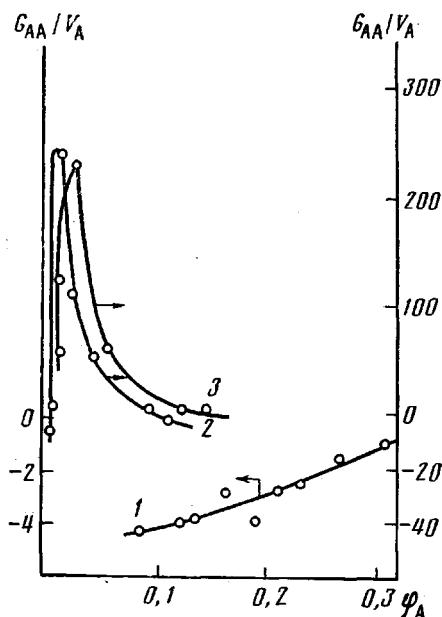


Рис. 5

тельных давлениях паров воды указывает на большую величину адсорбции. При 298 К и низких относительных давлениях внешняя фаза пленок ПВС сорбирует воду как гидрофобный образец. Однако наличие полярных OH-групп в ПВС коренным образом меняет механизм переноса, свойственный гидрофобным полимерам. При этом наблюдается фазовый переход второго рода [13].

По уравнению БЭТ можно рассчитать величину мономолекулярного слоя a_m , уменьшающуюся с повышением температуры для ПВС в воде от 0,72 до 0,58 ммоль/г.

Резкое возрастание коэффициента диффузии (рис. 4) с увеличением концентрации воды обусловлено значительным изменением структуры ПВС и ростом доли несвязанной воды в матрице полимера. При дальнейшем увеличении концентрации воды падение связано с переходом от диффузии в порах к диффузии в объеме полимера.

С повышением количества воды в матрице ПВС происходит набухание и часть водородных связей между цепями макромолекул ослабевает из-за удаления активных центров на большие расстояния. В результате этого

Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды ПВС в координатах уравнения БЭТ при 298 (1), 323 (2) и 343 К (3)

Рис. 4. Концентрационная зависимость $D_{\text{зф}}$ для системы ПВС - вода при 298 К

Рис. 5. Концентрационная зависимость G_{AA}/V_A для системы ПВС - вода при 298 (1), 323 (2) и 343 К (3)

становится возможной гидратация новых активных центров, а также образование водных кластеров.

Для оценки размеров кластеров нами был проведен анализ экспериментальных данных на основании теории Цимма — Лундсберга [14] по уравнению

$$\frac{G_{AA}}{V_A} = -(1-\varphi_A) \left[\frac{\partial (a_A/\varphi_A)}{\partial a_A} \right]_{p,T} - 1, \quad (2)$$

где V_A и a_A — соответственно парциальный мольный объем и активность воды в ПВС; φ_A — объемная доля воды, сорбированной ПВС.

Функция кластеризации характеризует интенсивность агрегирования молекул сорбата и, как следует из формулы (2), для идеальных растворов $G_{AA}/V_A = -1$. Значения $G_{AA}/V_A > -1$ свидетельствуют о том, что для молекул сорбата имеется тенденция к образованию кластеров.

На рис. 5 показана концентрационная зависимость значений функции кластеризации G_{AA}/V_A . Для ПВС при 298 К кластеры почти не образуются. В то же время с повышением температуры при $\varphi_A = 0,004$ начинается кластеризация воды. Когда концентрация воды в матрице ПВС достигает $\varphi_A = 0,005$, кластеры начинают плавиться, реализуется высокоэластическое состояние.

Полученные результаты позволяют предположить, что в ПВС в процессе сорбции воды происходит сильное изменение структуры при повышенных температурах, что является следствием пластифицирующего действия воды. При этом сильно выражена кластеризация вследствие малого термодинамического сродства воды к ПВС при 323–343 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кленин В. И., Кленина О. В., Колганов В. А., Шварцбурд Б. И., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2351.
2. Шахова Е. М., Meerсон С. М. // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 4. С. 589.
3. Тагер А. А., Аникеева А. А., Адамова Л. В., Андреева М. В., Кузьмина Т. А., Пилопаткин М. В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 18. № 3. С. 659.
4. Тагер А. А., Адамова Л. В., Крякунов А. А., Гриншкан Д. Д., Савицкая Т. А., Кацуцкий Ф. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 593.
5. Азизов Ш. А. Дис ... канд. хим. наук. Ташкент: НИИХТЦ, 1978. С. 121.
6. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. С. 304.
7. Ташмухамедов С. А., Азизов Ш. А., Тиллаев Р. С., Усманов Х. У. // Докл. АН УзССР. 1980. № 8. С. 45.
8. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М., 1978. С. 544.
9. Верхогина Л. Н., Гембицкий Л. С., Губенкова Е. Н. Процессы структурообразования в растворах и гелях полимеров. Саратов, 1971. С. 10.
10. Андреева В. Н., Аникеева А. А., Лирова Б. И., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 8. С. 1770.
11. Тагер А. А., Цилипогкина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 67. № 1. С. 152.
12. Панков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. С. 232.
13. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л., 1980. С. 248.
14. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1718.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
01.03.94