

Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Osaka und dem Suomi-Forschungsinstitut für Chemie und Physik,
Osaka (Japan)

Die Solubilisation von Polyvinylazetat

Von Naoya Sata und Shūji Saito

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 7. August 1952)

1. Einleitung

Die Solubilisation ist eine Erscheinung, bei welcher sich eine sonst wasserunlösliche flüssige oder feste Substanz in der wässrigen Lösung einer Seife oder eines Waschmittels vollkommen klar und thermodynamisch stabil löst (1, 2, 3). Der Mechanismus dieses Lösens wird dadurch erklärt, daß die Moleküle solcher Substanzen in die in Lösung vorhandenen Seifen- oder Emulgator-mizellen eindringen. Bisher ist diese Solubilisation nur an niedermolekularen Substanzen wie z. B. Benzol gefunden worden, bei hochmolekularen Verbindungen aber kaum untersucht worden. Wir haben gefunden, daß man wasserunlösliches, hochmolekulares Polyvinylazetat (weiterhin abgekürzt als PVAz) bei Gegenwart von Na-Dodecylsulfat geeigneter Konzentration klar und stabil im Wasser solubilisieren kann. Es wurde eine Reihe von Untersuchungen über Solubilisation von PVAz von verschiedenen Polymerisationsgraden ausgeführt, um dadurch den Solubilisationsmechanismus hochmolekularer Verbindungen zu klären.

2. Versuchsmaterial und Meßmethode

a) *Die Herstellung der Proben und die Bestimmung von deren Durchschnittspolymerisationsgrad:* Um Verseifung des PVAz zu vermeiden, haben wir neutrales Na-Dodecylsulfat (weiterhin abgekürzt als 'Seife' oder NDS) verwendet. Die PVAz wurden in Blockpolymerisation hergestellten Präparaten einer bekannten Firma entnommen, deren Durchschnittspolymerisationsgrade (DP) zu 560, 1500 und 4350 angegeben waren. Zuerst haben wir eine Azetonlösung dieser PVAz hergestellt. In diese tropften wir unter kräftigem Rühren Wasser hinein. Man erhält dadurch eine milchigtrübe Kolloidlösung nach der Weimarnschen Methode des Wechsels des Lösungsmittels. Das Azeton wird dann zuerst durch vorsichtiges Erwärmen und anschließend durch Dialyse während einer Woche gegen eine Zellophanmembran ausgetrieben. Der Durchschnittspolymerisa-

tionsgrad dieses kolloiddispersen PVAz wurde folgendermaßen festgestellt. Eine bestimmte Menge des Sols wurde bei 60° C abgedampft und unter erniedrigtem Druck getrocknet. Man löste die vollkommen trockene Masse in Azeton und führte damit die Viskositätsmessungen aus. Der DP wird nach folgenden Formeln berechnet (4):

$$\frac{\eta_{sp}/c_p}{1 + 0,275 \eta_{sp}} = [\eta], \quad \log DP = 1,613 \log \frac{[\eta] \cdot 10^4}{7,15}$$

η_{sp} : Spezifische Viskosität der Azetonlösung von PVAz (20° C),

$[\eta]$: Viskositätszahl,

c_p : Konzentration von PVAz (gr in 1000 ccm Azeton).

b) *Die Meßmethode der Solubilisation.* Eine bestimmte Menge des in obenerwähnter Weise hergestellten Sols wird mit Seifenlösung geeigneter Konzentration gemischt und in einen Thermostaten von 20° C gebracht. Nach einigen Stunden verschwindet die Trübung fast vollkommen, und man sieht, daß das PVAz solubilisiert ist. Wir haben festgestellt, daß die Lösung während der Reaktion neutral bleibt, also eine Verseifung der PVAz nicht statthat. Um die Erscheinung vollkommen das Gleichgewicht erreichen zu lassen, hielten wir in Reagenzrohren eingeschmolzene Proben fünf bis sieben Tage im Thermostat. Den Lösungszustand von PVAz, d. h. den Verlauf des Solubilisationsvorganges verfolgten wir durch Viskositätsmessung mit einem Ostwaldschen Viskosimeter an den PVAz-Seifenlösungen und Seifenlösung selbst, woraus man die spezifische Viskosität ($\eta_{rel} - 1$) ausrechnen kann. η_{rel} ist also das Verhältnis der Viskosität der PVAz-Seifenlösung gegen die Viskosität der entsprechenden Seifenlösung selbst.

Die Tabellen 1, 2, 3 und die Abbildungen 1, 2, 3 zeigen die Zusammenhänge zwischen diesen reduzierten Viskositäten (η_{sp}/c_p) und den Konzentrationen des PVAz (c_p) bei verschiedenen Seifenkonzentrationen (c_s). c_p und c_s sind die Konzentration von PVAz ($DP = 560, 1500, 4350$) und von Seife in Gewichtsprozenten. In den Abbildungen stellt jeweils die Ordinate η_{sp}/c_p und die

Abszisse c_p dar. Die Kurven für Azetonlösung wurden mit den $[\eta]$ -Werten nach den obigen Formeln berechnet und eingetragen. In Abb. 1 und 2 sind auch die Viskositätszahlen des Sols ohne Seifenzusatz eingetragen. Die Viskosität dieses Sols läßt fast keinen Unterschied erkennen gegenüber der Viskosität des reinen Wassers, d. h. des Lösungsmittels, aber mit zunehmender Seifenkonzentration (c_s) nimmt die Viskosität allmählich zu.

Im Versuch mit der Probe von $DP = 560$ (Abb. 1) für $c_s = 0,3\%$ sind die Lösungen in der Nähe von $c_p = 0,1\%$ noch weiß trüb, aber für $c_s = 0,5\%$ sind sie unterhalb $c_p = 0,2\%$ schon vollkommen klar, und erst bei $c_p = 0,25\%$ fangen sie an, eine Opaleszenz zu zeigen. Mit zunehmendem c_p wird die Trübung stärker und η_{sp}/c_p nimmt dann weiter ab. In der Seifenlösung $c_s = 1\%$ ist das System im ganzen Versuchsbereich von c_p vollkommen durchsichtig klar. η_{sp}/c_p erreicht in der Nähe $c_s = 1\%$ ihren Maximalwert und nimmt dann allmählich wieder ab.

Dieselbe Tendenz erkennt man in Abb. 2 ($DP = 1500$) noch deutlicher. Bei PVAz vom $DP = 1500$ sind, wie bei $DP = 560$, die Lösungen für $c_p = 0,1\%$ unterhalb $c_s = 0,3\%$ getrübt, und erst oberhalb $c_s = 0,5\%$ werden sie klar. Oberhalb $c_p = 0,2\%$ wird die Lösung opaleszierend und η_{sp}/c_p fällt auch stark ab. Oberhalb $c_s = 1\%$ sind alle Lösungen im ganzen Versuchsbereich von c_p durchsichtig. Aber $[\eta]$ nimmt mit zunehmendem c_s allmählich ab wie im Falle des $DP = 560$. Unterhalb der Konzentration $c_s = 1\%$ erkennt man auch wieder die Tendenz, daß die $[\eta]$ -Werte nach denen der Konzentration $c_s = 1\%$ hin konvergieren.

Für PVAz vom $DP = 4350$ (Abb. 3) wird das System mit einer Seifenkonzentration von $c_s = 0,5\%$ bei $c_p = 0,1\%$ opa-

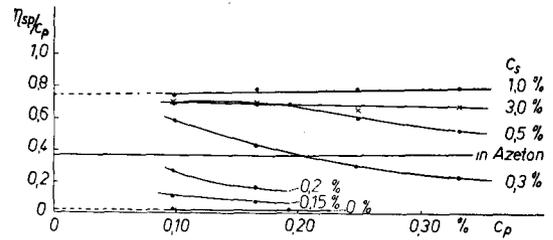


Abb. 1. Der Zusammenhang zwischen η_{sp}/c_p und PVAz-Konzentration (c_p) bei verschiedenen Seifenkonzentrationen (c_s). $DP = 560$ ($20^\circ C$)

leszierend. Für $c_s = 1\%$ fängt die Opaleszenz erst bei $c_p = 0,18\%$ merklich an und wird für $c_p = 0,36\%$ besonders deutlich, zugleich ist eine auffallende η_{sp}/c_p -Zunahme merkbar. Für $c_s = 3\%$ ist jede Lösung im Gesamtbereich von c_p durchsichtig solubilisiert, doch sind die $[\eta]$ -Werte kleiner als die für $c_s = 1\%$. Die η_{sp}/c_p - c_p -Kurven für $c_s = 0,5\%$ und 1% laufen in der Grenze $c_p \rightarrow 0$ zusammen, genau so wie in den Fällen $DP = 560$ und 1500 .

Die Abb. 4 und 5 geben die η_{sp}/c_p - c_s -Kurven aus Tab. 1 für $c_p = 0,099\%$ und

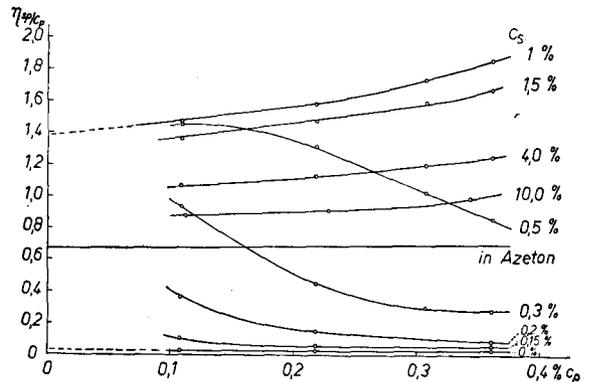


Abb. 2. Der Zusammenhang zwischen η_{sp}/c_p und der PVAz-Konzentration (c_p) bei verschiedenen Seifenkonzentrationen (c_s). $DP = 1500$ ($20^\circ C$)

Tabelle 1

η_{sp}/c_p -Werte von PVAz in Seifenlösung
 $DP = 560$, ($[\eta]$ von PVAz in Azeton = 0,362); Temperatur $20^\circ C$

PVAz-Konzentration (c_p)	Seifenkonzentration (c_s)						
	0	0,15	0,20	0,30	0,50	1,0	3,0
0,099	0,025 (T) ¹⁾	0,11 (T)	0,27 (O) ²⁾	0,59 (O)	0,69 (D) ³⁾	0,74 (D)	0,70 (D)
0,165	—	0,07 (T)	0,16 (T)	0,43 (T)	0,69 (D)	0,78 (D)	0,69 (D)
0,192	0,021 (T)	—	—	—	0,68 (D)	—	—
0,248	—	—	—	0,30 (T)	0,61 (O)	0,78 (D)	0,66 (D)
0,330	—	—	—	0,23 (T)	0,53 (O)	0,79 (D)	0,68 (D)

T¹⁾ = Trüb; O²⁾ = Opaleszierend; D³⁾ = Durchsichtig.

Tabelle 2

η_{sp}/c_p -Werte von PVAz in Seifenlösung
 $DP = 1500$, ($[\eta]$ von PVAz in Azeton = 0,673); Temperatur 20° C

PVAz-Konzentration (c_p)	Seifenkonzentration (c_s)								
	0	0,15	0,20	0,30	0,50	1,0	1,5	4,0	10,0
0,108	0,022 (T)	0,10 (T)	0,37 (T)	0,94 (O)	1,45 (D)	1,47 (D)	1,37 (D)	1,07 (D)	—
0,112	—	—	—	—	—	—	—	—	0,88 (D)
0,216	0,024 (T)	0,05 (T)	0,15 (T)	0,45 (T)	1,32 (O)	1,58 (D)	1,47 (D)	1,13 (D)	—
0,228	—	—	—	—	—	—	—	—	0,91 (D)
0,306	—	—	—	0,30 (T)	1,03 (T)	1,74 (D)	1,60 (D)	1,20 (D)	—
0,342	—	—	—	—	—	—	—	—	0,99 (D)
0,360	0,024 (T)	0,05 (T)	0,08 (T)	0,28 (T)	0,86 (T)	1,85 (D)	1,67 (D)	1,25 (D)	—

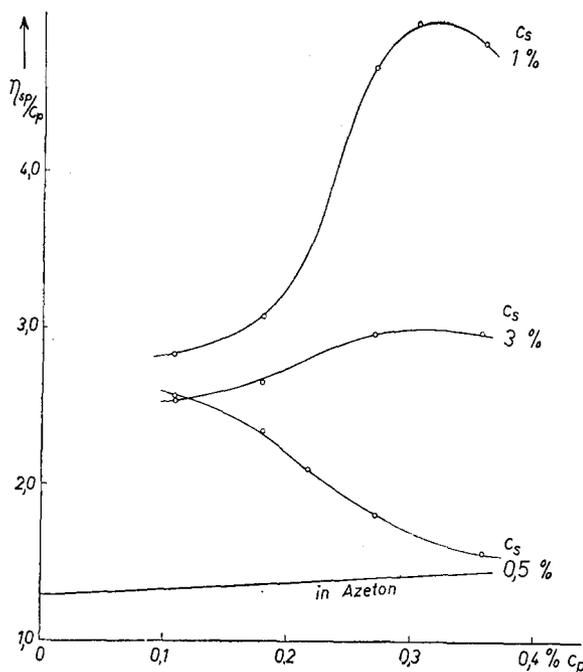


Abb. 3. Der Zusammenhang zwischen η_{sp}/c_p und der PVAz-Konzentration (c_p) bei verschiedenen Seifenkonzentrationen (c_s). $DP = 4350$. (20° C)

0,330% und aus Tab. 2 für $c_p = 0,108\%$ und 0,360% wieder.

Tabelle 3

η_{sp}/c_p -Werte von PVAz in Seifenlösung
 $DP = 4350$, ($[\eta]$ von PVAz in Azeton = 1,288); Temperatur 20° C

PVAz-Konzentration (c_p)	Seifenlösung (c_s)		
	0,5	1,0	3,0
0,107	2,58 (O)	2,83 (D)	2,55 (D)
0,179	2,35 (T)	3,08 (O)	2,66 (D)
0,216	2,11 (T)	—	—
0,268	1,81 (T)	4,67 (O)	2,98 (D)
0,304	—	4,96 (O)	—
0,357	1,57 (T)	4,82 (T)	2,99 (D)

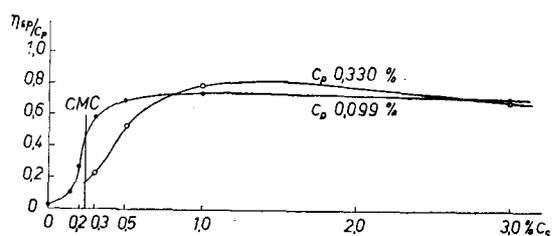


Abb. 4. Zusammenhang zwischen η_{sp}/c_p und Seifenkonzentration (c_s). $DP = 560$ (20° C)

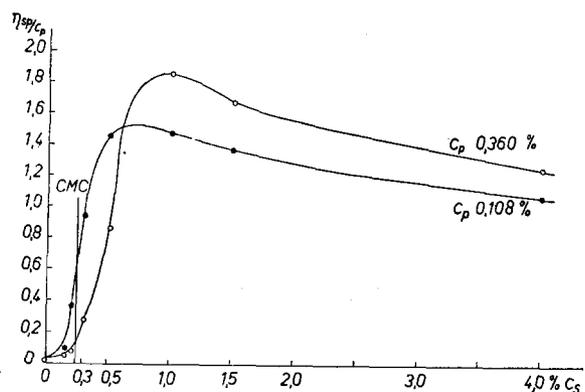


Abb. 5. Zusammenhang zwischen η_{sp}/c_p und Seifenkonzentration (c_s). $DP = 1500$ (20° C)

Zum Vergleich haben wir einen Solubilitationsversuch mit niedermolekularer Substanz, mit Benzol in 3%-iger Na-Oleatlösung (NaOH = 0,01 n) angestellt, und zwar die spezifische Viskosität von solubilisierter Benzol-Seifenlösung gemessen. Abb. 6 gibt die Ergebnisse wieder. Hier bedeutet c_b die Benzol-Konzentration in Gewichtsprozent.

3. Diskussion

Im allgemeinen wird Solubilisation, da sie stets in Seifen- oder Waschmittellösungen, d.h. in mizellaren Lösungen, vorkommt, mit der Struktur der Mizelle verknüpft

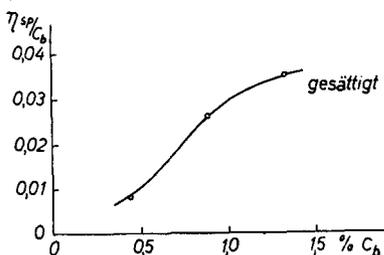


Abb. 6. η_{sp}/c_b - c_b -Diagramm von solubilisierter Benzol-Seifenlösung (3% Na-Oleatlösung) 20° C

sein. Die Solubilisationsmechanismen, die bis jetzt vorgeschlagen worden sind, können wir in folgenden drei Typen zusammenfassen:

(a) Nichtpolare Verbindungen wie Benzol oder Paraffin werden dadurch solubilisiert, daß sie in das Innere der radial orientierten Seifenmizellen eindringen (Abb. 7a).

(b) Polare Verbindungen wie höhere Alkohole, Amine oder Farbstoffe werden zwischen die orientierten Seifenmoleküle der Mizelle ebenfalls gerichtet eingelagert (Abb. 7b).

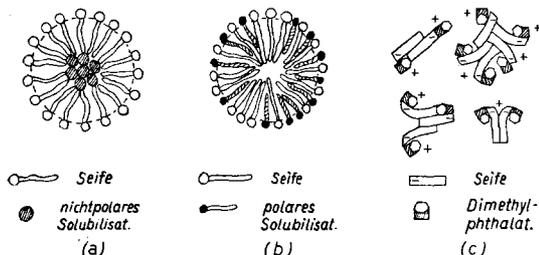


Abb. 7. Die Modelle der Solubilisationsmizelle

(c) Verbindungen wie z. B. Dimethylphthalat, welche weder in Wasser noch im hydrophoben Kohlenwasserstoffanteil der vorhandenen Mizellen löslich sind, werden an bestimmte Stellen der besonders kleinen Mizellen adsorbiert und so solubilisiert (5) (Abb. 7c). Die Abb. 7a, b und c sind die schematischen Skizzen der Solubilisationsmizellen für die oben erwähnten Typen.

Nach Klevens (1) besteht eine K-Dodekanoat-Mizelle (0,63 n = 15%) bei 20° Celsius ungefähr aus 150 Seifenmolekülen, und die Zahl der darin solubilisierten Moleküle beträgt 126 für Benzol (Molekulargewicht 78), 59 für n-Pentan (Mgw. 72) und 14 für n-Dekan (Mgw. 142). Im allgemeinen nimmt sie mit zunehmendem Molvolumen des Solubisates stark ab. Als Verbindungen von höheren Molekulargewichten, die bis jetzt solubilisiert worden sind, können wir 1,2,5,6-Dibenz-

anthrazen (Mgw. 278), n-Dekosan (Mgw. 324) usw. nennen.

Das Molekulargewicht von PVAz, das wir gebraucht haben, ist viel höher und beträgt von 47300 ($DP = 560$) bis 383000 ($DP = 4350$). Je höher der Polymerisationsgrad, desto schwieriger findet erwartungsgemäß Solubilisierung statt, d. h., desto größere Konzentrationen an Seife sind notwendig. Nach Abb. 1, 2 und 3 muß man erwarten, daß in Seifenlösung von noch höherer Konzentration schließlich auch PVAz von noch höheren Molekulargewichten solubilisiert werden könnte. Die Tatsache, daß PVAz von so hohen Polymerisationsgraden in 1% Seifenlösung solubilisiert wird, lassen Mechanismen wie in den Abb. 7a oder b ausgeschlossen erscheinen. Die Solubilisat-Moleküle (PVAz) wären viel größer als die Seifenmizellen.

Vergleicht man η_{sp}/c_p von PVAz und η_{sp}/c_b von Benzol in Seifenlösung, so folgt, daß das PVAz in der Seifenlösung in gestrecktem Zustande gelöst sein muß, und zwar, da die $[\eta]$ -Werte von PVAz in Seifenlösung größer als in Azetonlösung sind — in der Nähe von $c_s = 1\%$ erreichen sie ungefähr den doppelten Wert — müssen die PVAz-Moleküle in den Seifenlösungen wesentlich gestreckter als in Azeton sein. Dabei gilt Azeton schon als ein gutes Lösungsmittel für PVAz. Aus der Tatsache, daß PVAz in Paraffinen unlöslich ist und daß die Seifenmizelle im Vergleich mit dem PVAz-Molekül verhältnismäßig klein ist, erweist sich schließlich keines der bisherigen Solubilisationsmodelle als ausreichend, um die Erscheinung vollständig zu erklären.

Der Prozeß der Solubilisierung wird neuerdings so verstanden, daß die Solubilisatmoleküle in den Kohlenwasserstoffteil der Seifenmizelle eindiffundieren und dort haften bleiben (1, 6). Zur Solubilisierung ist das Vorhandensein der Seifenmizelle also unbedingt nötig, d. h. die Konzentration der Seife muß größer als die kritischen Mizellkonzentration (CMC) sein. Nach unseren Versuchen sind die η_{sp}/c_p -Werte bei der CMC von Na-Dodecylsulfat (0,25%) (7) schon ziemlich groß und um so größer, je kleiner die Polymerkonzentration (c_p) ist. Tatsächlich ist in der 0,2%-Seifenlösung (d. h. unterhalb CMC) eine Lösung von z. B. $c_p = 0,001\%$ vom $DP = 560$ oder 1500 vollkommen durchsichtig und weist deutlich darauf hin, daß die Solubilisierung hier auch unterhalb der CMC eintreten kann, wenn nur c_p genügend klein ist.

Die zum Solubilisieren nötige Seifenmolekülzahl pro ein Grundmolekül von PVaz in Seifenlösung läßt sich in unserem Fall zu wenigstens 0,7 für PVaz von $DP = 560$; 0,8 für $DP = 1500$ und 2 für $DP = 4350$ errechnen. Dies bedeutet, daß mit höherem Polymerisationsgrad die notwendige Seifenkonzentration zur Solubilisierung ebenfalls steigt.

Der Solubilisierungsmechanismus von hochmolekularem PVaz ist noch nicht geklärt; wir möchten vorläufig die folgenden zwei Möglichkeiten vorschlagen:

I) Polyelektrolyt-Mechanismus: Die Seifenanionen adsorbieren zunächst, vielleicht mit ihren ionisierten Teilen, an polaren Stellen der anfangs vorhandenen fest geknäuelten hydrophoben PVaz-Teilchen. Durch gegenseitige elektrische Abstoßung zwischen den adsorbierten Seifenanionen werden die hydrophoben PVaz-Teilchen entknäuelnd und solubilisiert. Mit zunehmender Seifenkonzentration nehmen die freien Mizellen ebenfalls zu, und deren Ladungen drücken dann die entknäuelten Moleküle von PVaz wieder zusammen. Hierdurch erklärt sich die η_{sp}/c_p -Abnahme bei höherer Seifenkonzentration ähnlich wie für Polyelektrolyte (8, 9). Oder: durch die Adsorption von Seifenanionen verhält sich das PVaz wie eine Polyseife und solubilisiert sich von selbst (10), weil η_{sp}/c_p mit zunehmender Seifenkonzentration wieder abnimmt.

II) Lösungsmittelgemisch-Mechanismus: Die Tatsache, daß PVaz weder in Wasser noch in Paraffinen, wohl aber in Seifenlösung löslich ist, läßt uns an die sogenannte *Cosolvency*-Erscheinung (13) denken, bei welcher eine im einzelnen Lösungsmittel unlösliche Substanz sich im Gemisch von zweien löst. Nach unseren Versuchen sind, um ein Volumteil 0,33% PVaz-Wasser-Suspension vollständig klar aufzulösen, wenigstens zwei Volumteile Azeton nötig, wohingegen nur eine sehr kleine Menge von NDS (Seife) für den gleichen Effekt genügt. Ein solcher Fall ist bisher in der sogenannten einfachen *Cosolvency*-Erscheinung noch nicht gefunden worden.

Diese Erscheinung kann also durch die spezifische Wirkung der kolloiden Elektro-

lyte verständlich werden, und zwar durch einen Mechanismus, bei dem an PVaz selektive Adsorption eine Rolle spielt. Für eine vollständige Erklärung der Solubilisierungserscheinung von PVaz sind jedoch noch weitere Untersuchungen nötig.

Diese Untersuchungen wurden zum Teil auf Kosten der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschung ausgeführt.

Herrn J. Hino der Morimata Co. (Osaka) und Herrn K. Takahashi und Herrn K. Watanabe der Nippon Yusi Gesellschaft (Osaka) sind wir für die Überlassung des PVaz und Na-Dodecylsulfats zu verbindlichem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

1) Das an sich wasserunlösliche hochmolekulare Polyvinylazetat (PVaz) löst sich in Na-Dodecylsulfatlösung geeigneter Konzentration und ergibt vollkommen klare und beständige Lösung, nämlich durch Solubilisierung.

2) Je höher der Polymerisationsgrad ist, desto größer wird die zur Solubilisierung notwendige Seifenkonzentration.

3. $[\eta]$ von PVaz ist in Seifenlösung größer als in Azetonlösung. Daraus kann man schließen, daß die PVaz-Moleküle in der Seifenlösung noch aufgelockert gelöst sind als in sogenannten guten Lösungsmitteln wie Azeton.

4. Die bisherigen Mizellen-Mechanismen für die Solubilisierung sind nicht zur Erklärung der Solubilisierung hochmolekularer Substanz brauchbar, so daß irgend ein neuer Mechanismus gefunden werden muß, um die Erscheinungen zu erklären. Einige Möglichkeiten werden vorgeschlagen.

Literatur

- 1) Klevens, H. B., Chem. Rev. 47, 1 (1950).
- 2) McBain, J. W., Frontiers in Chemistry 8, 133 (1950).
- 3) Stearn, R. S., H. Oppenheimer, E. Simon und W. D. Harkins, J. Chem. Phys. 15, 496 (1947).
- 4) Sakurada, T. und T. Chiba, J. Soc. Chem. Ind. Japan (Kogyo Kagaku Zasshi) 47, 133 (1944).
- 5) McBain, J. W. und H. McHan, J. Am. Chem. Soc. 70, 3838 (1948).
- 6) Harkins, W. D., J. Polym. Sci. 5, 217 (1950).
- 7) Hess, K., W. Philippoff, H. Kiessig, Kolloid-Z. 88, 49 (1939).
- 8) Künzle, O., Rec. Trav. Chim. 68, 699 (1949).
- 9) Fuoss, R. M. und U. P. Strauss, J. Polym. Sci. 3, 602 (1948).
- 10) Strauss, U. P. und E. G. Jackson, J. Polym. Sci. 6, 649 (1951); ibid. 7, 473 (1951).
- 11) Gee, G., Trans. Far. Soc. 40, 468 (1944).
- 12) Scott, R. L., J. Chem. Phys. 17, 268 (1949).
- 13) Palit, S., S. Colombo und H. Mark, J. Polym. Sci. 6, 298 (1951).