

**ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
И СКОРОСТЬЮ ИХ ДИФФУЗИИ В ГЕТЕРОГЕННЫХ
ПОЛИМЕРАХ**

Шибанов В. В., Макитра Р. М., Пириг Я. Н.,
Чалых А. Е., Новикова Н. В., Мервинский Р. И.

Одним из методов определения коэффициентов диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах D является изучение кинетики набухания [1, 2]. Скорость этого процесса в простейшем случае характеризуется соотношением [2]

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k(\alpha_{\max} - \alpha), \quad (1)$$

где α и α_{\max} — степени набухания полимера в момент времени t и в состоянии сорбционного равновесия, k — константа скорости набухания. Согласно работам [1, 3], $k \approx Dl^{-2}$, где l — толщина образца. Для многих процессов существенное значение имеет информация о величине k , возможности ее оценки на основании данных о молекулярных параметрах растворителей и полимеров. Возможны два пути решения этой проблемы. В основе первого лежит соотношение, связывающее D с парциальным коэффициентом самодиффузии растворителя в растворе полимера D_1^* и термодинамическим множителем [4]

$$D \approx D_1^* c_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}. \quad (2)$$

Здесь μ_1 — химический потенциал растворителя, c_1 — его концентрация. Второй путь обусловлен поиском эмпирических уравнений, связывающих k с различными параметрами растворителей. В частности, целесообразно воспользоваться полипараметровым уравнением свободных энергий, применимость которого была ранее доказана при исследовании растворимости газов и паров в жидкостях и распределении твердых веществ между двумя фазами [5]. При этом величина вклада различных параметров в суммарное значение функции отклика определяется соответствующим коэффициентом регрессии.

Цель настоящей работы — использование указанного подхода для определения количественных закономерностей кинетики набухания блок-сополимеров в различных органических растворителях.

В качестве объектов исследования использовали бутадиен-стирольный (ДСТ-30) и изопрен-стирольный (ИСТ-20) блок-сополимеры, содержащие соответственно 30 и 20 вес.% полистирольных блоков. Исследованы растворители квалификации ч.д.а., перечень которых представлен в таблице.

Набухание образцов исследовали методом периодического взвешивания [6]. Использовали пленки термоэластопластов толщиной 500 мкм, отлитых из растворов в бензole на лавсановую подложку. Рассчитанные по кинетическим кривым константы скорости набухания приведены в таблице.

Следуя работе [5], представим взаимосвязь между k и физическими параметрами растворителей посредством пятипараметрового уравнения линейности свободных энергий

$$\lg k = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{e - 1}{2e + 1} + a_3 \delta^2 + a_4 B + a_5 E, \quad (3)$$

Константы скорости набухания блок-сополимеров и параметры растворимости

Растворитель, №	Название растворителя	$k \cdot 10^{-4}$, с ⁻¹		Параметры растворителей *					
		ДСТ-30	ИСТ-20	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	δ^2 , кДж/л	B , см ⁻¹	E	E_T
								кДж/моль	
1	Дихлорэтан	12,6	1,25	0,2661	0,431	451	40	12,5	172
2	Четыреххлористый углерод	10,3	0,97	0,2742	0,225	318	—	—	136
3	Бензол	46,2	3,39	0,2947	0,231	353	48	8,8	143
4	Диметилформамид	1,9	0,45	0,2564	0,488	827	291	10,9	183
5	<i>n</i> -Ксиол	32,5	5,17	0,2920	0,229	322	68	4,2	158
6	Этилацетат	26,2	1,46	0,2275	0,374	324	181	6,7	159
7	Хлороформ	11,5	1,34	0,2563	0,359	367	14	13,8	163
8	Ацетон	4,8	0,61	0,2201	0,465	397	224	8,8	176
9	Бутилацетат	19,1	1,70	0,2392	0,445	301	158	6,6	159
10	Гексан	20,7	3,50	0,2289	0,185	226	—	—	130
11	Диоксан	13,8	0,99	0,2543	0,223	460	237	17,6	150

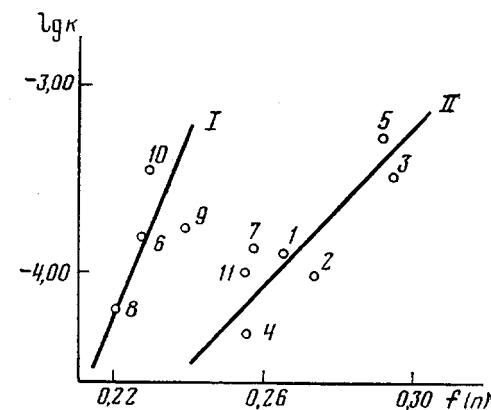
* По данным работ [6, 7].

где n — показатель преломления растворителя, ϵ — его диэлектрическая постоянная, δ — плотность энергии когезии по Гильдебранду, B — основность, E — электрофильность растворителя, a_0, a_1, \dots, a_5 — коэффициенты регрессии, характеризующие чувствительность k к тем или иным видам взаимодействия между молекулами растворителя и фрагментами макромолекулярных цепей. Значимость вкладов того или иного параметра определяли последовательным исключением их из уравнения регрессии с оценкой величины R . Коэффициенты регрессии, корреляции и стандартные отклонения рассчитывали по специальной программе на ЭВМ «Мир-2».

Обработка экспериментальных данных по кинетике набухания ИСТ-20 в растворителях по уравнению (3) дала довольно низкий общий коэффициент корреляции $R=0,822$ и малое значение критерия Фишера $F_p=1,54$, которое значительно меньше табличного $F_t=7,35$ при 5%-ном уровне значимости. Для достижения адекватности пришлось исключить данные для CCl_4 . В этом случае проверка значимости коэффициентов регрессии по критерию Стьюдента при 5%-ном уровне показала значимость всех членов уравнения за исключением параметра B . После его исключения повторная проверка показала, что все величины a_i значимы. Уравнение, связывающее k с параметрами растворителей для ИСТ-20 можно представить в виде

$$\lg k = -4,5989 + 6,453 \frac{n^2-1}{n^2+2} - 0,717 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - 0,004\delta^2 - 0,107E \quad (4)$$

при парных коэффициентах корреляции $r_{yn}=0,462$; $r_{ye}=-0,752$; $r_{y\delta}=-0,716$; $r_{yE}=-0,595$ и общем коэффициенте корреляции $R=0,990$; среднем квадратичном отклонении $S=0,666$. Проверка значимости по критерию Фишера $F_p=27,74$ ($F_p \gg F_t$) указывает на адекватность. Нормали-



Зависимость скорости набухания диенстирольного блок-сополимера от параметра поляризуемости растворителей. Номера точек соответствуют номерам растворителей в таблице

зация параметров в уравнении (4) дает значения коэффициентов 0,495 при $\frac{n^2-1}{n^2+2}$. -0,247 при $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$; -0,047 при δ^2 ; -0,384 при E . Сравнение нормализованных параметров показывает, что самое сильное влияние на константу скорости набухания ИСТ-20 оказывает поляризуемость среды, самое слабое — ее полярность $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$.

Исключение последнего неизначительно снижает общий коэффициент корреляции ($R=0,972$); значимость остальных коэффициентов и адекватность уравнения сохраняется

$$\lg k = -5,1021 + 7,907 \frac{n^2-1}{n^2+2} - 0,005\delta^2 - 0,113E \quad (5)$$

с $R=0,927$; $S=0,106$; $F_p=10,07$ при $y_1=9$, $y_2=6$.

Подобным образом были обработаны данные по кинетике набухания ДСТ-30 в тех же растворителях. Общий коэффициент корреляции не превышает $R=0,888$; $F_p=2,34$, т. е. описание данных неадекватно. Исключение из общей совокупности выпадающих точек для CCl_4 и этилацетата повышает общий коэффициент корреляции до приемлемого значения. Уравнение, связывающее k для ДСТ-30 с параметрами растворителей, можно представить в виде

$$\lg k = -4,034 + 8,120 \frac{n^2-1}{n^2+2} - 0,688 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - 0,0074 \delta^2 \quad (6)$$

Как и в случае ИСТ-20, наибольшее влияние на кинетику набухания бутадиен-стирольных блок-сополимеров оказывает полярность растворителей.

Интересно отметить, что исследованные растворители можно разделить на две группы по их чувствительности к влиянию параметра поляризуемости (рисунок). В то время как в одной группе (прямая I) величина k экстремально чувствительна к изменению поляризуемости среды, в другой — чувствительность существенно меньше (прямая II). Сделанное наблюдение подтверждает вывод, что скорость процесса набухания является результирующей различных видов взаимодействия полимера с растворителем и не может быть однозначно связана с каким-либо одним его свойством.

ЛИТЕРАТУРА

- Чалых А. Е. В кн.: Синтез и свойства блок-сополимеров. Киев: Наук. думка, 1983, с. 123.
- Папков С. П. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974, т. 2, с. 316.
- Чалых А. Е., Малкин А. Я. Диффузия и вязкость, методы измерения. М.: Химия, 1979, с. 303.
- Роджерс К. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических веществ. М.: Мир, 1968, с. 240.
- Макитра Р. Г., Пириг Я. Н. Журн. неорг. химии, 1979, т. 26, № 8, с. 2183.
- Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1967, с. 415.
- Jajasri A., Jasech M. J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1980, v. 63, № 2, p. 61.

Украинский полиграфический институт
им. Ивана Федорова

Поступила в редакцию
9.VII.1985