

УДК 541.64:532.73

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ОТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

© 2005 г. Р. Г. Макитра, Р. Е. Пристанский, Р. И. Мусий, И. Ю. Евчук

Отделение физико-химии и технологий горючих ископаемых

Института физической химии им. Л. В. Писаржевского

Национальной академии наук Украины

79060 Львов, ул. Научная, 3а

Поступила в редакцию 27.01.2004 г.

Принята в печать 13.09.2004 г.

Обобщение данных по скорости растворения полимеров в органических растворителях возможно только при одновременном учете влияния нескольких параметров посредством линейных многопараметрических уравнений. На примере растворения ПММА в 15 растворителях различной природы показано, что скорость процесса повышается с ростом полярности и уменьшается с увеличением мольного объема и электрофильности растворителя.

Применение полимерных материалов для производства многочисленных промышленных изделий вызывает необходимость исследования закономерностей их деструкции под воздействием ряда факторов, в том числе различных жидких сред. Набухание и растворение полимерных веществ в органических растворителях было предметом ряда исследований. Однако они, как правило, концентрируются либо на предсказании устойчивости к воздействию растворителя [1–3] (причем в большинстве случаев приводят только качественные результаты), либо на изучении общего механизма растворения [4–7].

В работе [4] показано, что растворению полимеров предшествует их набухание и образование на поверхности каучукоподобного слоя; соответственно предположено, что скорость растворения описывается вторым законом Фика. В соответствии с теорией Энштейна–Стокса

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \frac{1}{r},$$

где D – коэффициент диффузии, η – вязкость растворителя, r – радиус его молекулы, равный приблизительно кубическому корню из величины мольного объема V_m . Однако попытки получить при растворении ПС количественную связь меж-

ду скоростью растворения s и величиной $1/(\eta r)$ не привели к успеху [8]. Авторы объясняют этот негативный результат влиянием стерических факторов и выдвигают тезис о двух критериях “качественности” растворителя – термодинамическом, обусловленном взаимодействием компонентов системы и связанном с величиной второго вирального коэффициента B в выражении для осмотического давления, и кинетическом, обусловленном легкостью проникновения растворителя в структуру полимера, т.е. мольным объемом растворителя. В работе [9] при исследовании скорости растворения ПС в ряду алкилацетатов установлено последовательное уменьшение скорости растворения полимера и величин коэффициентов диффузии при переходе от метил- до изоамилацетата, однако полученные зависимости нелинейны по отношению к гомологическому ряду эфиров; это объясняется возможным влиянием термодинамических факторов, т.е. химического взаимодействия. Мнение об определяющем влиянии V_m на величину коэффициента диффузии D выдвигается и в работе [10] по изучению набухания и диффузии растворителей в мембранных из шести синтетических каучуков, но линейные зависимости между $\lg D$ и V_m соблюдаются (и то с рядом исключений) только при условии раздельного рассмотрения трех групп растворителей – алканов, циклических соединений и сложных эфиров.

E-mail: vfh@org.lviv.net (Пристанский Руслан Евгеньевич).

Существуют и другие мнения относительно свойств растворителей, определяющих их диффузию в полимер и скорость возможного растворения полимера, а именно в качестве таких предполагаются диэлектрическая постоянная [7], поверхностное натяжение [1], параметр растворимости [11] и другие. Все эти зависимости имеют только качественный характер или в лучшем случае пригодны только в узких гомологических рядах растворителей.

Все сказанное позволяет предположить, что процессы взаимодействия в системе полимер–растворитель не характеризуются однозначно одним каким-либо фактором, а определяются суммой влияний различных сольватационных и структурных факторов, что в принципе предполагается в работах [8, 9].

Для выяснения возможной связи между свойствами растворителей и скоростью растворения полимеров изучено растворение ПММА с $M_w = 1.39 \times 10^5$ в 15 растворителях при двух температурах.

Органические растворители очищали известными методами. Образцы полимера в виде пластин толщиной 1.35 мм и массой ~0.1 г помещали в закрытые термостатируемые блоксы, содержащие 25 см³ растворителя. Изменение массы образцов определяли гравиметрически с точностью ±0.0002 г.

Согласно Ван-Кревелену, процесс растворения полимеров состоит из двух стадий: проникновения молекул растворителя в полимер – квазииндукционный период времени, на протяжении которого объемные диффузионные потоки растворителя и полимера равны друг другу – период стационарного состояния [6]. В качестве характеристики растворяющей способности растворителей был принят условный коэффициент скорости растворения полимера, определяемый по уменьшению массы образца, как константа скорости процесса нулевого порядка по линейному участку кривой растворения.

Попытки получения однозначной зависимости между скоростью растворения полимеров и физико-химическими свойствами растворителей оказались безуспешными, очевидно, вследствие сложного характера процесса. Однако было показано [12, 13], что такие обобщения при рассмо-

трении процессов набухания полимеров или диффузии растворителей в их структуру возможны на основании принципа линейности свободных энергий посредством использования линейного многопараметрического уравнения

$$\lg s = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_m, \quad (1)$$

учитывающего влияние полярности и поляризуемости растворителей, их способность к кислотно-основному взаимодействию, а также добавочный учет геометрического фактора размеров молекул. В качестве исследованной величины s использовали уменьшение приведенной массы образца во времени. Параметры $f(n)$ – поляризуемость и $f(\varepsilon)$ – полярность растворителя, ответственные за неспецифическую сольватацию [14] (n и ε – показатель преломления и диэлектрическая проницаемость растворителя), B и E_T – основность по Пальму и электрофильность по Райхардту определяют специфическую сольватацию [14], δ^2 – квадрат параметра растворимости Гильдебранда, пропорциональный плотности энергии когезии среды, V_m – мольный объем растворителя. Необходимые для расчетов значения параметров брали из обзора [15].

Полученные данные по растворению ПММА при 15°C представлены в табл. 1. Оказалось, что для всех изученных 15 растворителей величина коэффициента множественной корреляции R недовлетворительно мала 0.782, что существенно ниже рекомендованного в работе [16] оптимального значения $R \geq 0.95$, а величины парных коэффициентов корреляции $\lg s$ с отдельными членами уравнения (2) равны 0.141, 0.519, 0.122, 0.557, 0.326, 0.547 соответственно, что не позволяет делать выводов об определяющем влиянии на процесс какого-либо фактора. Поэтому в соответствии с рекомендациями IUPAC [16] последовательно исключали из расчетов наиболее отклоняющиеся данные для тетрахлорметана (R повышается до 0.920), трихлорэтилена (0.931) и хлороформа (0.979). Таким образом, было получено уравнение с удовлетворительной степенью

связи, обобщающее данные по скорости растворения ПММА в 12 растворителях:

$$\lg s = 3.30 + (0.359 \pm 1.78)f(n) + (7.02 \pm 1.45)f(\epsilon) + \\ + (1.07 \pm 0.99) \times 10^{-3}B - (0.164 \pm 0.059)E_T - \quad (2) \\ - (1.50 \pm 1.14) \times 10^{-3}\delta^2 - (17.3 \pm 2.6) \times 10^{-3}V_m$$

при $N = 12$, $R = 0.979$, стандартное отклонение $S = 0.119$.

На рис. 1 представлено соотношение между экспериментальными и вычисленными по уравнению (2) логарифмами констант скорости растворения. Как видно, все они, за исключением *m*-ксилола, укладываются в коридор ошибок ± 0.119 .

Большие стандартные отклонения при некоторых коэффициентах уравнения регрессии, иногда превышающие абсолютные значения, указывают на их малозначимость. Поэтому в соответствии с процедурой, предложенной в работе [16], значимость отдельных членов проверяли путем поочередного исключения компонентов с определением значимости R для получаемых уравнений с меньшим числом членов. Таким образом, установлена реальная незначимость $f(n)$: при его исключении величина R полученного пятипараметрического уравнения не снижается. Малозначимым является также и влияние основности B (после исключения $R = 0.974$) и δ^2 ($R = 0.964$). Окончательно связь между скоростью растворения ПММА и свойствами растворителей с достаточной степенью точности может быть описана трехпараметрическим уравнением

$$\lg s = 2.94 + (7.07 \pm 1.34)f(\epsilon) - \\ - (0.169 \pm 0.041)E_T - (15.4 \pm 2.2) \times 10^{-3}V_m \quad (3)$$

при $N = 12$, $R = 0.964$, $S = 0.123$. В этом уравнении коэффициенты парной корреляции между $\lg s$ и значимыми параметрами превышают величину 0.7. Член с V_m выступает со знаком “минус”, что согласуется с мнением, выраженным в работах [8, 9] о замедляющей скорость растворения полимеров роли увеличения MM растворителей. Однако для адекватного описания процесса необходим учет еще двух характеристик растворителей – их полярности и электрофильности. Знак “плюс”, т.е. ускорение скорости растворения в более по-

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные по уравнению (3) величины скорости растворения полиметилметакрилата при 15°C

Растворитель	$s \times 10^3$, мин ⁻¹	$-\lg s_{\text{эксп}}$	$-\lg s_{\text{расчет}}$	$\Delta \lg s$
Гексан	0.855	3.068	3.010	-0.059
Бензол	2.24	2.650	2.602	-0.048
Толуол	1.48	2.830	2.738	-0.092
<i>o</i> -Ксиол	1.24	2.907	2.904	-0.003
<i>m</i> -Ксиол	1.71	2.767	2.889	0.122
Хлороформ*	43.1	1.366	—	—
Тетрахлорметан*	0.144	3.842	—	—
Трихлорэтилен*	30.35	1.518	—	—
1,4-Диоксан	1.71	2.767	2.818	0.051
Ацетон	13.2	1.881	2.029	0.148
Циклогексанон	9.40	2.027	2.126	0.099
Ацетофенон	2.11	2.676	2.481	-0.195
Этилацетат	5.12	2.291	2.277	-0.014
<i>n</i> -Амилацетат	0.711	3.148	3.241	0.092
ДМФА	4.39	2.358	2.255	-0.103

* Данные исключены из расчета.

лярных средах, указывает на вероятную неспецифическую сольватацию ПММА, содержащего также полярные сложноэфирные группы, благодаря чему облегчается переход полимера в раствор. Труднее объяснить знак “минус” коэффициента при E_T , определяющем электрофильность растворителей, т.е. замедление растворения с увеличением этого параметра. Однако здесь следует учитывать, что ПММА не растворим в силь-

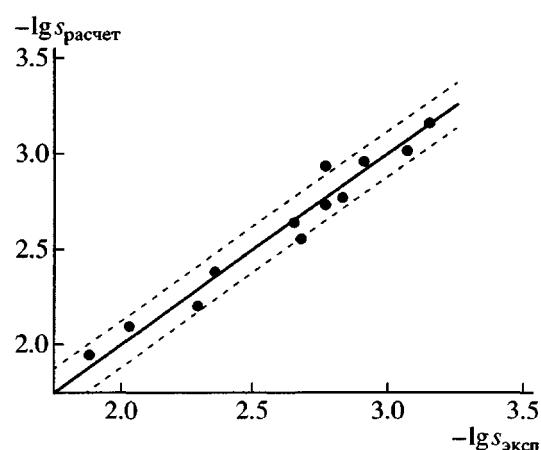


Рис. 1. Соотношение между экспериментальными и рассчитанными по уравнению (2) значениями констант скорости растворения.

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные по уравнению (5) величины скорости растворения полиметилметакрилата при 30°C

Растворитель	$s \times 10^3$, мин ⁻¹	$-\lg s_{\text{эксп}}$	$-\lg s_{\text{расчет}}$	$\Delta \lg s$
Бензол	5.58	2.253	2.173	-0.080
Толуол	3.10	2.509	2.434	-0.075
<i>o</i> -Ксиол	1.42	2.848	2.746	-0.102
<i>m</i> -Ксиол	1.81	2.742	2.696	-0.046
Тетрахлорметан*	0.332	3.479	-	-
Трихлорэтилен	29.6	1.529	1.904	0.375
1,4-Диоксан	2.92	2.535	2.497	0.038
Циклогексанон	9.12	2.040	1.911	-0.129
Ацетофенон	2.85	2.545	2.477	-0.068
Этилацетат	10.8	1.967	1.989	0.022
<i>n</i> -Амилацетат	0.437	3.360	3.513	0.153
ДМФА	7.80	2.108	2.095	-0.013

* Данные исключены из расчета.

ных протонодонорных растворителях, таких как вода и спирты, характеризующихся высокими значениями E_T ; поэтому они не исследовались. При этом даже такой слабый протонодонор, как хлороформ, не укладывается в общую зависимость, что может указывать на отдельный тип сольватационных взаимодействий вследствие определенной гидрофобности полимера. Кроме того, отметим относительно низкую значимость параметра E_T — при его исключении в двухпараметрическом уравнении $\lg s = f(\epsilon, V_m)$ $R = 0.885$, в то время как для функций $\lg s = f(E_T, V_m)$ и $\lg s = f(\epsilon, E_T)$ уменьшение R существенно больше — 0.826 и 0.708 соответственно.

В табл. 1 представлены значения $\lg s$, вычисленные посредством уравнения (3), а также их отклонения от экспериментальных значений $\Delta \lg s$. Как видно, отклонения практически не превышают стандартного отклонения: $S = 0.123$.

Аналогичные результаты были получены при обобщении данных по растворению ПММА при 30°C (табл. 2). И в этом случае для всех 12 растворителей значение R неудовлетворительно низкое — 0.815. Однако после исключения из рассмотрения данных для всего одного растворителя (тетрахлорметана) достигается удовлетворительная корреляционная связь с $R = 0.984$:

$$\begin{aligned} \lg s = & 3.82 - (1.65 \pm 3.85)f(n) + (6.80 \pm 2.06)f(\epsilon) - \\ & -(2.13 \pm 1.17) \times 10^{-3}B - (0.122 \pm 0.103)E_T - \\ & -(1.26 \pm 2.44) \times 10^{-3}\delta^2 - (25.6 \pm 4.4) \times 10^{-3}V_m \end{aligned} \quad (4)$$

при $N = 11$, $R = 0.984$, $S = 0.140$. И в этом случае параметры δ^2 , $f(n)$ и B малозначимы, их последовательное исключение снижает R до 0.956. Соответственно адекватным является уравнение

$$\begin{aligned} \lg s = & 6.93 + (8.92 \pm 1.84)f(\epsilon) - \\ & -(0.259 \pm 0.058)E_T - (25.6 \pm 3.0) \times 10^{-3}V_m \end{aligned} \quad (5)$$

при $N = 11$, $R = 0.966$, $S = 0.154$.

В табл. 2 представлены рассчитанные по уравнению (5) значения $\lg s$ и их расхождения с экспериментальными $\Delta \lg s$. Как видно, с повышением температуры возрастает как ускоряющее, так и замедляющее влияние сольватационных факторов в ~1.5–2.0 раза. Однако увеличение скорости растворения определяется в основном свободным членом уравнения, который растет в 2.5 раза.

Предложенный подход дает возможность оценивать с приемлемой точностью скорость растворения ПММА в растворителях, для которых отсутствуют экспериментальные данные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И., Матевосян М.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2157.
2. Schlegel L., Schnabel W. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. № 7–8. P. 1797.
3. Тынный А.Н. Прочность и разрушение полимеров под воздействием жидких сред. Киев: Наукова думка, 1975.
4. Ueberreiter K., Asmussen F. // J. Polym. Sci. 1962. V. 57. № 165. P. 187.
5. Asmussen F., Ueberreiter K. // Kolloid Z. 1962. B. 185. H. 1. S. 1.
6. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 265.
7. Wolf B.A. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 2. P. 323.
8. Asmussen F., Ueberreiter K. // J. Polym. Sci. 1962. V. 57. № 165. P. 199.
9. Asmussen F., Ueberreiter K. // Kolloid Z. 1968. B. 223. H. 1. S. 6.

10. Aminabhavi T.M., Harogoppad S.B., Khinnavar R.S., Balundgi R.H. // J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. Phys. 1991. V. 31. № 4. P. 433.
11. Тагер А.А., Колмакова Л.К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 483.
12. Makittra R., Pyrih Y., Zagladko O., Turowskiy A., Zaikov G. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. № 7. P. 3133.
13. Makittra R.G., Zagladko O.A. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1797.
14. Koppel I.A., Palm V.A. // Advances in Linear Free Energy Relationships / Ed. by Chapman N.B. London: Plenum Press, 1970. P. 265.
15. Макиттра Р.Г., Пириг Я.Н., Кивелюк Р.Б. М., 1986. 34 с. Деп. в ВИНТИИ, 26.03.86, № 628-В86.
16. Recommendations for Reporting the Results of Correlation Analysis in Chemistry // Quant. Struct.-Act. Relat. 1985. V. 4. № 1. P. 29.

The Influence of Solvent Physicochemical Parameters on the Poly(methyl methacrylate) Dissolution Rate

R. G. Makittra, R. E. Pristanskii, R. I. Musii, and I. Yu. Evchuk

*Department of Physical Chemistry and Technology of Fossil Fuels, Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry,
National Academy of Sciences of Ukraine,
ul. Nauchnaya 3a, Lviv, 79060 Ukraine*

Abstract—Data on the rate of dissolution of polymers in organic solvents cannot be summarized unless the effects of several parameters expressed by linear multiparametric equations are taken into account. Using poly(methyl methacrylate) dissolution in 15 different solvents as an example, it was shown that the rate of the process increased with a rise in polarity and decreased with an increase in the solvent molar volume or electrophilicity.