

## Кинетика растворения полимеров

### I. Влияние некоторых факторов на скорость растворения поливинилацетата

Е. Н. Атавасян, Е. В. Туманова, Г. А. Мармарян и О. А. Чалтыкян

Разработана методика определения скорости растворения полимеров с помощью интерферометра. Показано, что скорость растворения отдельных фракций поливинилацетата (ПВА) в начальном периоде растворения постоянна. Скорость растворения зависит от среднего молекулярного веса фракций и описывается уравнением, выведенным Уберрайтером и Асмуссеном:

$$W = K'M^{-A} \quad \text{и} \quad A = \frac{1 + \alpha}{3},$$

где  $\alpha$  — показатель степени в уравнении Марка-Хувинка.

Температурная зависимость скорости растворения ПВА в метаноле выражается уравнением:

$$W = W_0 \exp(E_A/RT).$$

Измерения скорости растворения ПВА в различных растворителях показали значительное влияние природы растворителя. На основании полученных данных вычислено значение  $\alpha$ ; последнее в метилацетате равно приблизительно 1,1, в этилацетате — 0,77, в метаноле — 0,62.

Изучение скорости и механизма растворения полимеров в различных растворителях весьма актуальная задача, так как в ряде технологических процессов получения, модифицирования и обработки полимеров лимитирующей стадией является процесс растворения.

За последние 15—20 лет термодинамике растворимости полимеров посвящено довольно много работ; однако кинетика растворения полимеров долгое время оставалась вне поля зрения исследователей. Только в самые последние годы в литературе появились первые сообщения Уберрайтера и Асмуссена в этой области [1, 2].

Взаимодействие полимеров и полимерных материалов с низкомолекулярными жидкостями приводит сначала к их набуханию, затем растворению. Важно знать не только в какой жидкости и в каком количестве они растворяются, но и продолжительность набухания и растворения, а также пути изменения этих величин. Скорость растворения полимеров зависит от ряда факторов: от природы самого полимера и растворителя, строения полимера (наличия мостичных связей между цепями), степени жесткости цепей, температуры, скорости перемешивания и др.

Поскольку процесс растворения полимера в данном растворителе обусловлен собственно диффузией растворителя в полимер (набухание) и диффузией макромолекул в растворитель, то скорость растворения описывается уравнением Фика. Упомянутые выше исследователи показали, что полимерные массы только тогда переходят в растворитель, когда достигается квазистационарное состояние, а толщина набухшего слоя ( $\delta$ ) и скорость растворения становятся постоянными:

$$W = \frac{dc}{dt} = K \frac{\bar{D}}{\delta}, \quad (1)$$

где  $W$  — скорость растворения,

$\bar{D}$  — средний коэффициент диффузии,

$K$  — коэффициент, зависящий от постоянного градиента концентраций.

Те же исследователи показали, что

$$W = K' M^{-A}, \quad (2)$$

где  $K'$  — постоянная, включающая в себя средний коэффициент диффузии

$$A = \frac{1 + \alpha}{3}, \quad (3)$$

$M$  — средний молекулярный вес данной фракции полимера,

$\alpha$  — показатель степени в уравнении Марка—Хувинка:

$$[\eta] = bM^\alpha.$$

Зависимость скорости растворения полимера от температуры описывается уравнением:

$$W = W_0 \exp(E_A/RT). \quad (4)$$

Приведенные выше уравнения (1,2,3,4) Уберрайтер и Асмуссен подтвердили экспериментальными данными, полученными при определении скорости растворения полистирола [1, 2].

Первым этапом нашего исследования была проверка применимости вышеприведенных уравнений к растворению другого полимера — поливинилацетата (ПВА), так как, кроме теоретического интереса, нахождение другого растворителя, в котором ПВА растворялся бы быстрее чем в метаноле, представляет также практический интерес. Настоящая статья посвящена результатам этой проверки.

Примененный нами поливинилацетат получали полимеризацией винилацетата в метанольном растворе в присутствии двухкомпонентного инициатора (перекись бензоила—триэтанолламин) при температуре 58°C [3]. Полученный полимер переосаждался из 2%-ного метанольного раствора водой и очищался от низкомолекулярных примесей многократным промыванием водно-метанольной смесью. Очищенный полимер высушивался в вакууме до постоянного веса при температуре 30°C и фракционировался дробным осаждением из 2%-ного ме-

танольного раствора. В качестве осадителя применялась дистиллированная вода. Полученные 13 фракций ПВА тоже промывались и высушивались до постоянного веса. Молекулярные веса фракций определялись вискозиметрическим методом при 30° и рассчитывались по формуле:

$$[\eta] = 3,14 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,6};$$

они были в пределах от 10230 и 455600.

Для изучения кинетики растворения было использовано семь фракций полимера с молекулярными весами от 80000 до 455600. Из отобранных фракций прессовались таблетки весом 0,1 г при одних и тех же температурах и давлениях ( $P = 30 \text{ кг/см}^2$ , температура 60°). Напряжения в таблетках были сняты путем отжига их при температуре стеклования полимера в вакууме.

В качестве растворителей применяли метанол, метилацетат и этилацетат, тщательно перегнанные и высушенные согласно прописи [4]. Определения скорости растворения проводились при температурах 25, 15,2 и 10° путем измерения приращения показателя преломления  $\Delta n$  во времени с помощью интерферометра ИТР-2, предварительно приспособленного для этой цели.

Термостатирование растворов в камере растворения проводилось с точностью  $\pm 0,05^\circ$ . Прежде чем вносить таблетку в камеру растворения, ее температуру приводили к температуре камеры, выдерживая пробирку с таблеткой в термостате, с которым соединена камера растворения. Скорость перемешивания во всех опытах была постоянной и равной 1200 об/мин. Тщательная проверка разработанной методики измерений показала достаточную воспроизводимость опытов для всех отобранных растворителей и фракций. При всех определениях до начала растворения наблюдалось наличие индукционного периода (см. рис. 1), т. е. времени, необходимого для набухания полимера. Все опыты показали линейную зависимость изменения показателя преломления раствора от времени и подтвердили применимость уравнения (1).

*Зависимость скорости растворения и времени набухания ПВА от молекулярного веса полимера.* Для этой серии опытов использовались фракции ПВА с молекулярными весами 455600, 302600, 182200, 146700 и 99450. Скорость растворения определяли при 25°. Растворителем служил метанол. Данные этих определений приведены на рисунке 1, из которого видно, что скорость растворения остается постоянной во времени для всех фракций. Как и в случае полистирола [1, 2], в наших опытах также наблюдается влияние молекулярного веса полимера как на величину индукционного периода, так и на скорость растворения: индукционный период возрастает, а скорость растворения падает с увеличением молекулярного веса полимера, соответственно уравнению (2).

*Влияние природы растворителя на скорость растворения.*

Были взяты 5 фракций ПВА. В качестве растворителей испытаны очищенные и высушенные метанол, метилацетат и этилацетат, температура 25°. Скорость растворения фракций оказалась наибольшей в метилацетате и наименьшей в метаноле. Для нахождения значения „А“ в уравнении (2) построен график в координатах  $\lg W$  против

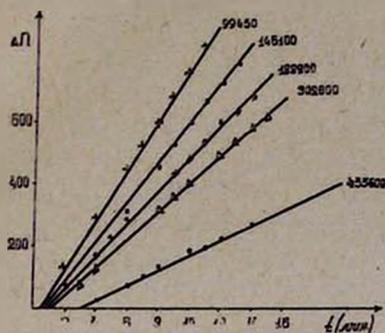


Рис. 1. Зависимость скорости растворения поливинилацетата в метаноле от молекулярного веса.

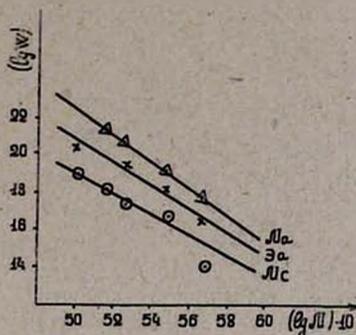


Рис. 2. Зависимость  $\lg W$  от  $\lg M$ .

$\lg M$  (см. рис. 2). Из последнего видно, что в зависимости от природы растворителя меняется не только наклон прямых, т. е. показатель „А“ в уравнении (2), но и коэффициент  $K'$ , включающий в себя средний коэффициент диффузии. Последний больше в случае метилацетата, чем в случае этилацетата и, тем более, чем у метанола. Значения „А“ и рассчитанные из них значения показателя „α“ в уравнении Марка—Хувинка сведены в таблице 1.

Обычно значение „α“ лежит в пределах 0,6—0,8. Из наших определений скорости растворения рассчитанная для метилацетата величина „α“ получалась приблизительно равной 1,1. В литературе есть данные, указывающие, что значение „α“ может превышать единицу [5]. Можно полагать, что это связано не только с проницаемостью растворителя в полимер, но и с увеличением жесткости цепи.

Таблица 1

Значения „А“ и „α“ из измерений скорости растворения ПВА в метаноле, этилацетате и метилацетате при 25°

Растворитель	„А“	„α“
Метанол	0,54	0,62
Этилацетат	0,59	0,77
Метилацетат	0,70	1,10

*Влияние температуры на скорость растворения и время набухания ПВА.* Опыты проводились на фракции ПВА с молекулярным весом 302600 при температурах 10, 15,2 и 25°. Растворителем служил метанол. Результаты этих определений изображены на рисунке 3, из которого видно, что скорость растворения ПВА в метаноле увеличи-

вается с повышением температуры. Очевидно, с повышением температуры установление квазистационарного состояния происходит быстрее и время набухания сокращается (см. рис. 4). Данные определения скорости растворения ПВА в исследованном растворителе при вышеозначенных температурах удовлетворяют уравнению (4), о чем свидетельствуют таблица 2 и график в координатах  $\lg W - 1/T$  (см. рис. 5).

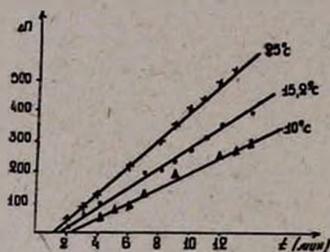


Рис. 3. Зависимость скорости растворения поливинилацетата ( $M = 302600$ ) в метаноле от температуры.

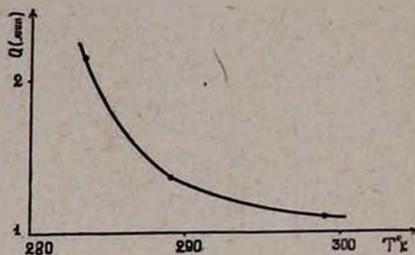


Рис. 4. Зависимость времени набухания от температуры для фракции поливинилацетата с молекулярным весом  $M = 302600$  в метаноле.

На основании вышеприведенных данных оценено значение „энергии активации“  $E_A$  в уравнении (4) для растворения ПВА в метаноле.

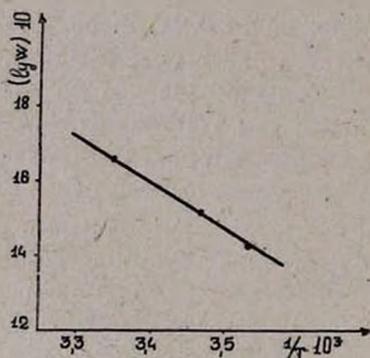


Рис. 5. Проверка уравнения (4).

Таблица 2

$T^{\circ}K$	$1/T$	$W$	$\lg W$
298,2	0,00335	46	1,663
288,4	0,00347	33	1,519
283,2	0,00353	27	1,431

Оно оказалось равным приблизительно 5,94 ккал/моль. Для полистирола в толуоле было найдено 3,8 ккал/моль [2].

Ереванский государственный университет,  
кафедра физической химии

Поступило 27 IV 1965

## ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՎԵԼՈՒ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

1. Մի բաճի գործոնների ազդեցությանը պոլիվինիլացետատի լուծվելու արագության վրա

Ե. Ն. Արամասյան, Ե. Վ. Տումանովա, Գ. Ա. Ստամբուլյան  
և Հ. Հ. Ջալթիկյան

Ա մ փ ն փ ն ի մ

Ներկա աշխատանքում մշակված է պոլիմերների լուծվելու արագության որոշման մեթոդ, այդ նպատակի համար կիրառելով մեր հարմարեցրած ИТР-2 ինտերֆերոմետրը: Այդ մեթոդով ուսումնասիրված է մի շարք գործոնների (մոլեկուլային կշռի, ջերմաստիճանի, լուծիչի բնույթի) ազդեցությունը պոլիվինիլացետատի լուծվելու արագության վրա: Հաստատված է, որ անփոփոխ ջերմաստիճանի դեպքում պոլիվինիլացետատի լուրաքանչյուր ֆրակցիայի լուծվելու արագությունը (երբ ուռած շերտի մակերեսը գործնականորեն դեռ չի փոփոխվել) ժամանակի ընթացքում մնում է հաստատուն: Լուծվելու արագությունը խիստ կախված է պոլիմերի մոլեկուլային կշռից, իսկ այդ արագության կախումը ջերմաստիճանից էքսպոնենցիալ բնույթ ունի: Դիտված է, որ պոլիմերի ուռչելու համար անհրաժեշտ ժամանակամիջոցը ջերմաստիճանի բարձրացման հետ փոքրանում է:

Ուսումնասիրված է լուծիչների բնույթի ազդեցությունը պոլիվինիլացետատի տարբեր ֆրակցիաների լուծվելու արագության վրա: Մեթանոլ-էթիլացետատմեթիլացետատ շարքում նշված պոլիմերը համեմատաբար (մոտ երկու անգամ) ավելի արագ է լուծվում վերջին լուծիչում: Լուծվելու արագության տվյալների հիման վրա հաշվված են պոլիվինիլացետատի համար  $A$  և  $a$  գործակիցների արժեքները մեթանոլում, էթիլացետատում և մեթիլացետատում: Վերջին լուծիչի համար  $a$ -ի արժեքը հավասար է մեկի:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. Ueberreiter, F. Asmussen, J. Pol. Sci., 23, 75 (1957); 57, 187 (1962).
2. K. Ueberreiter, F. Asmussen, Makromol. Chem., 44—46, 324 (1961).
3. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 527 (1963).
4. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, „Органические растворители“. ИЛ, Москва, 1958.
5. С. Р. Рафигов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, „Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений“. АН СССР, Москва, 1963.