

УДК 620.192.5:541.12.034

ИССЛЕДОВАНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАБУХАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ
ПОЛИМЕРОВ

*Л. И. Сурдунович, А. А. Тагер, Г. П. Овчинникова,
Н. И. Хомякова, Я. А. Сафонов*

Известно, что свойства и структура полимеров и полимерных изделий, синтезированных и сформованных в среде различных растворителей, зависят от термодинамического сродства их к полимеру [1], т. е. от качества растворителя. Совершенно очевидно, что термодинамическое сродство между растворителем и полимером имеет очень большое значение и при выборе тех сред, в которых набухают полимерные изделия, в частности резины, приготовленные на основе различных каучуков. Однако данные по термодинамическому сродству растворителей по отношению к резинам и вообще к сетчатым полимерам практически в литературе отсутствуют. Это связано с трудностью экспериментальных измерений.

Так, общепринятый метод оценки термодинамического сродства с помощью вторых вириальных коэффициентов в случае пространственных полимеров неприменим, поскольку они нерастворимы. Поэтому невозможно провести измерения осмотического давления и светорассеяния их растворов. Определение равновесного давления пара сорбата над растворами сорбат — сетчатый полимер возможно только при наличии достаточно летучих растворителей. В случае нелетучих растворителей этот метод неприменим. Метод эффузии для определения давления паров труднолетучих жидкостей также имеет свои недостатки [2].

В этой связи нам представлялось более целесообразным использовать для оценки термодинамического сродства к сетчатым полимерам метод определения давления набухания, которое является аналогом осмотического давления [1]. Определение давления, развивающегося при набухании готовых изделий, также имеет большое практическое значение.

Первые исследования давления набухания принадлежат Позняку [3]. Затем в течение почти 40 лет такие работы практически отсутствовали, и только в начале 40-х годов снова появились экспериментальные работы в этом направлении [4—9].

Цель данной работы — определение давления набухания, развивающееся при взаимодействии вулканизатов различных каучуков в растворителях, отличающихся строением молекул, и вычисление разности химических потенциалов растворителя $\Delta\mu$, по уравнению:

$$\Delta\mu = -\pi\bar{V}_1, \quad (1)$$

где π — давление набухания; \bar{V}_1 — парциальный мольный объем растворителя в фазе полимера.

Одновременно с давлением набухания определяли парциальный мольный объем растворителя \bar{V}_1 и максимальную равновесную степень набухания образцов в этом же растворителе.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты ненаполненные вулканизаты каучуков разной степени полярности: натурального (НК) и бутадиеннитрильного (СКН-18). Молекулярные веса каучуков, определенные вискозиметрическим методом в бензole, составляли для НК — 166 000, для СКН-18 — 436 000. Степень сетчатости, как это принято [10—12], задавали одинаковым количеством серы, поскольку одинаковую сетчатость у разных полимеров создать практически невозможно [13]. Вулканизаты готовили по следующему рецепту:

НК	100	—
СКН-18	—	100
Тиурам	2,0	2,0
Сера	0,4	0,4
Окись цинка	5,0	5,0
Стеариновая кислота	1,0	1,0
Неозон Д	1,0	1,0

Приготовление смесей (вес. ч.) производили на лабораторных вальцах. Резины вулканизировали на гидравлическом прессе при 150° в течение одинакового времени, равного 15 мин.

В качестве растворителей были выбраны нормальные алканы с различной длиной цепи (гексан, гептан, декан и гексадекан) и углеводороды циклического строения: бензол, циклогексан и декалин. Все растворители, очищенные по общепринятым методикам, имели показатели, близкие к справочным [14].

Измерение давления набухания производили на приборе, представленном схематически на рис. 1.

Основной частью прибора является осмотическая ячейка для набухающего образца. Она представляет собой цилиндр (1) с полироваными стенками, в который вставляется полый полированный поршень (2), точно пригнанный по диаметру цилиндра. Ячейка заключена в термостатирующую рубашку (3). Предварительно взвешенный на аналитических весах образец в форме шайбы диаметром 30 мм, точно соответствующим диаметру цилиндра, и толщиной 2 мм (4) помещается на дно ячейки и прижимается поршнем (2), в полость которого заливается растворитель. В дне поршня имеются отверстия (5), через которые растворитель проникает в образец. Между поршнем и образцом помещается двойной слой медной сетки, вырубленной штангевым ножом точно по диаметру цилиндра. Сетка предотвращает выдавливание в отверстия поршня набухающего полимера. Перед заливкой растворителя в полости поршня создается вакуум 10^{-3} мм для удаления воздуха из отверстий и пор сетки. Растворитель заливается под вакуумом и проникает через поры сетки к поверхности образца.

Сразу же после заливки растворителя при помощи специального штурвала (6), позволяющего передвигать поршень (2), на образец подается избыточное давление, регистрируемое при помощи датчика индуктивного типа, преобразующего давление в электрический импульс. Перед каждым опытом датчики проходили тарировку на гидравлическом прессе по образцовому манометру.

Набухая, образец стремится увеличиться в объеме и оказывает давление на поршень. Повышение давления сразу же регистрируется датчиком (7), и стрелка на шкале гальванометра (8) отклоняется от установленного значения. Плавным движением штурвала, освобождающим поршень, давление приводится к первоначально заданному, и стрелка гальванометра возвращается в первоначальное положение, а набухающий образец несколько поднимает поршень. Таким образом, в течение всего опыта избыточное давление на образец поддерживается постоянным с точностью 2—5%. При этом высота подъема поршня регистрируется индикатором (9) с точностью до 0,002 мм. Изменение высоты подъема поршня, отвечающее изменению относительно объема набухающего образца, происходит до определенного момента, начиная с которого объем образца не меняется, т. е. достигается равновесная степень набухания для каждого заданного избыточного давления. В этот момент избыточное давление становится равным давлению набухания. Измеренное таким образом давление набухания соответствует данной концентрации растворителя в образце.

Типичный график изменения относительного объема образца в зависимости от времени для различных давлений представлен на рис. 2. Достижение равновесного

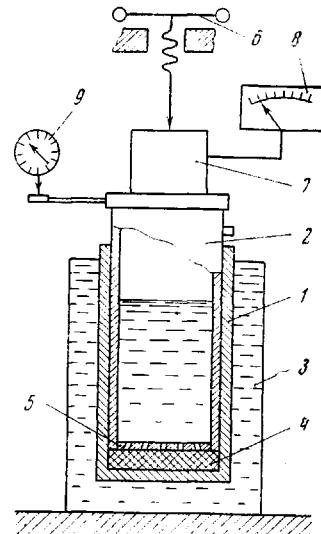


Рис. 1. Схема прибора для определения давления набухания (см. текст)

набухания в зависимости от природы и вязкости растворителя 7 суток — 1,5 месяца, что при необходимости непрерывного наблюдения за приборами создает большую трудоемкость в работе. Такие зависимости были получены для каждого опыта. В течение всех экспериментов в термостатирующей рубашке (3) поддерживали температуру $25 \pm 0,2^\circ$.

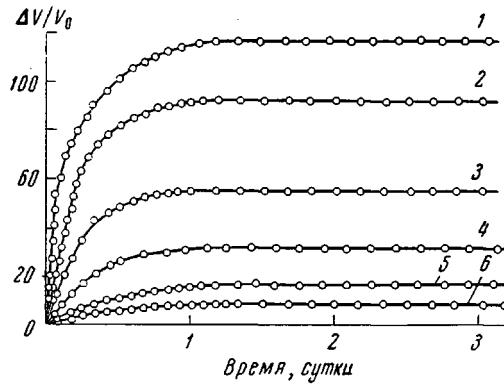


Рис. 2. Изменение объема образца в зависимости от времени набухания для НК и гексана при различном давлении:

1 — 5,4; 2 — 10,8; 3 — 27; 4 — 54; 5 — 108;
6 — 116 атм

определенные промежутки времени образцы извлекали, быстро промокали фильтровальной бумагой и взвешивали. Равновесие наступало в зависимости от природы растворителя и его вязкости в течение 5—48 час. После достижения равновесия вычисляли процент набухания и объемную долю полимера в набухшем образце.

Для определения парциального удельного объема растворителя в фазе полимера определяли плотности предварительно набухших образцов методом гидростатического взвешивания. Образец помещали в прибор для набухания в парах (рис. 3). Этот прибор представлял собой коническую колбу (1) с капельницей (2), соединенной с колбой через переходник (3), имеющий отвод к вакуумному насосу (4), создающему давление 10^{-3} мм. Все соединения хорошо пришлифовывали и смазывали специальной смазкой, устойчивой к растворителям. Образец (5) подвешивали к колбе на тонкой проволочке, в капельницу заливали растворитель при закрытом кране (6). В колбе создавался вакуум, и кран (7) перекрывали. Из капельницы в колбу подавали различное количество растворителя, но такое, чтобы оно могло полностью испариться, создавая при этом различное давление паров. Образец набухал до равновесия в течение 12—24 час. После достижения равновесия образец извлекали из прибора, быстро взвешивали на воздухе и в жидкости. В качестве гидростатической жидкости были взяты те же растворители, в парах которых образец набухал. Выбор жидкости диктовался тем, что ошибка опыта возрастает с увеличением разности в плотностях между взвешиваемым образцом и гидростатической жидкостью. В нашем случае плотность гидростатической жидкости должна быть не менее $0,66 \text{ г}/\text{см}^3$. Подобрать жидкость такой плотности, не взаимодействующую с исследуемыми объектами, нам не удалось. Путем предварительных исследований было установлено, что наименьшая ошибка опыта получается при выборе в качестве гидростатической жидкости растворителя, в котором набухал образец. Во время отработки методики производили взвешивание одного и того же набухшего образца через различные промежутки времени, при этом в пределах точности взвешивания не наблюдали изменения веса образца в течение 1 мин. Этого времени достаточно для взвешивания образца.

На основании веса образца на воздухе и в жидкости производили расчет удельного объема по формуле

$$V_{уд} = \frac{g_2 - g'_2}{d_{ж}g_2}, \quad (3)$$

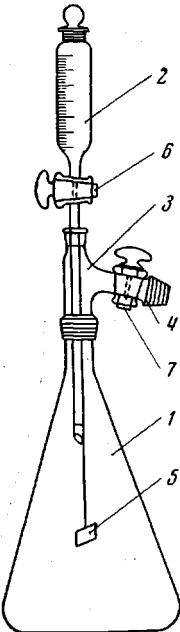


Рис. 3. Установка для набухания образцов вулканизата в парах (см. текст)

где g_2 — вес набухшего образца на воздухе; g_2' — вес набухшего образца в жидкости; d_{∞} — плотность жидкости.

По первоначальному весу образца и весу набухшего образца на воздухе рассчитывали весовую долю растворителя в фазе полимера.

Результаты и их обсуждение

Данные по концентрационной зависимости давления набухания для исследованных систем представлены на рис. 4. (На оси ординат — давление избыточное против атмосферного.)

Из рис. 5 видно, что при набухании вулканизатов развивается большое давление, достигающее при высоких концентрациях полимера величин порядка 200—220 ати. По мере разбавления давление набухания понижается

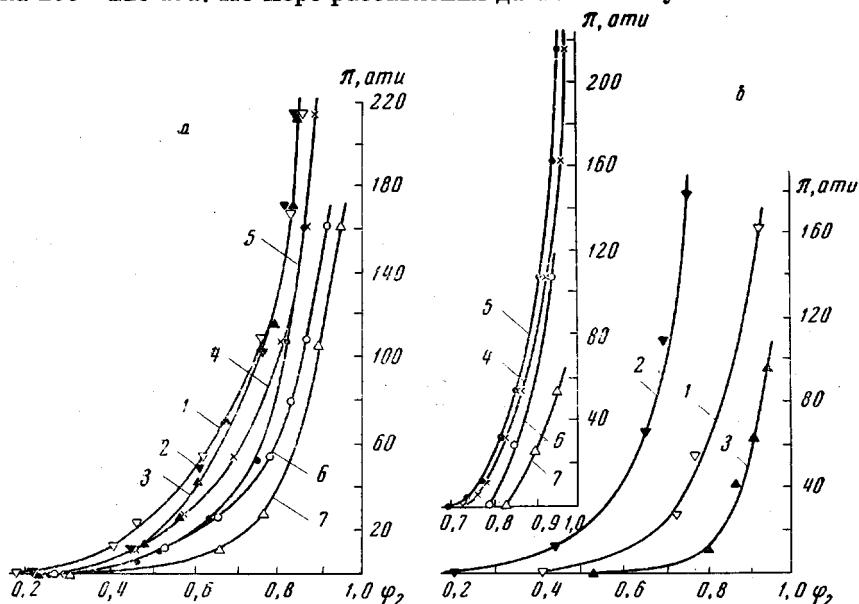


Рис. 4. Зависимость давления набухания от объемной доли полимера при набухании НК (а) и СКН (б) в растворителях:
1 — декалин; 2 — бензол; 3 — циклогексан; 4 — гептан; 5 — гексан; 6 — декан;
7 — гексадекан

до нуля при концентрации, отвечающей максимальной равновесной степени набухания. При одном и том же содержании жидкости в фазе полимера для набухших в разных растворителях образцов величины давления набухания могут отличаться на 100—160 ати. Для вулканизатов неполярного каучука НК и полярного нитрильного каучука большие давления набухания наблюдаются при их взаимодействии с ароматическими и алициклическими углеводородами и меньшие при взаимодействии с алканами. При этом с увеличением длины молекулы углеводорода давление набухания уменьшается. Исключение составляет набухание НК в гептане, которое сопровождается несколько большим давлением, чем набухание НК в гексане. Таким образом, полученные данные показывают, что на величину давления набухания оказывает влияние природа как растворителя, так и полимера.

Приведенные данные были использованы для расчета разности химических потенциалов растворителя. Расчет производили по уравнению (1), для чего необходимо знать парциальный мольный объем растворителя \bar{V}_1 , определенный для систем НК — бензол и НК — гексан по методике, изложенной выше.

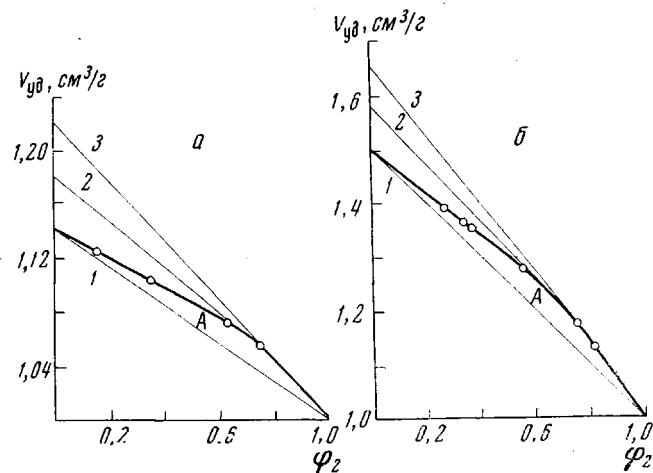


Рис. 5. Зависимость удельного объема набухшего образца от объемной доли полимера при набухании НК в бензоле (а) и в гексане (б). Прямая А показывает изменение удельного объема в случае аддитивного сложения компонентов при смешении

Парциальный мольный объем растворителя: а: 1 — 89; 2 — 92; 3 — 94 cm^3 ; б: 1 — 130; 2 — 136; 3 — 140 cm^3

Из рис. 5, на котором представлена концентрационная зависимость удельного объема раствора для обеих исследованных систем, следует, что набухание НК в бензоле и гексане сопровождается расширением. Положительный избыток объема смешения наблюдается также при растворении линейного НК в бензоле [15]. На основании полученных данных методом пересечения отрезков [1, 16, 17] были рассчитаны парциальные объемы смешения НК с бензолом и гексаном

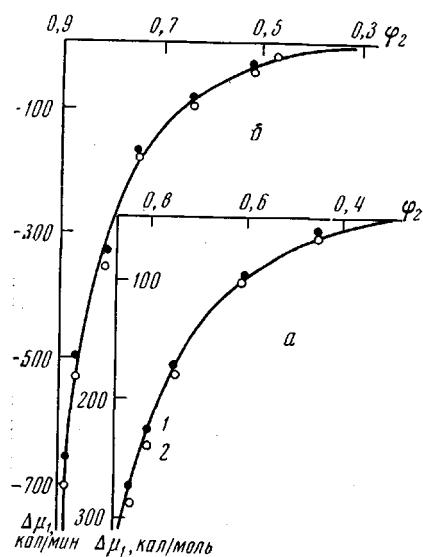


Рис. 6. Зависимость химического потенциала $\Delta\mu_1$ от объемной доли полимера при набухании НК в бензоле (а) и гексане (б): 2 — V_1^0 ; 1 — \bar{V}_1

к полимеру, которое тем больше, чем более отрицательна величина $\Delta\mu_1$. На основании рис. 7 можно сделать вывод, что наибольшим сродством к НК обладает декалин, а к нитрильному каучуку — бензол. Наименьшее срод-

При умножении этих величин на молекулярный вес растворителя были получены парциальные мольные объемы \bar{V}_1 бензола и гексана, значения которых для некоторых концентраций раствора приведены на рис. 5. Они несколько больше мольных объемов чистых растворителей V_1^0 , однако подстановка этих величин в уравнение (1) не приводит к заметным изменениям в величине $\Delta\mu_1$. Это четко видно из рис. 6: точки, полученные при подстановке \bar{V}_1 и V_1^0 в уравнение (1), практически ложатся на одну кривую. Поэтому для остальных изучаемых систем мы считали возможным для расчета величин $\Delta\mu_1$ использовать мольные объемы чистых растворителей.

Концентрационная зависимость рассчитанных таким образом величин $\Delta\mu_1$ приведена на рис. 7. Эти данные дают характеристику термодинамического или химического сродства растворителя

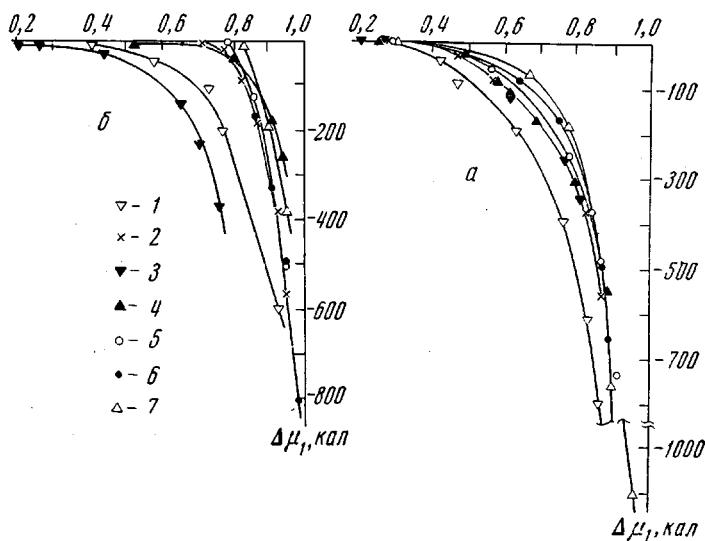


Рис. 7. Зависимость химического потенциала $\Delta\mu_1$ объемной доли полимера при набухании НК (а) и СКН (б) в растворителях:
1 — декалин; 2 — гептан; 3 — бензол; 4 — циклогексан; 5 — декан; 6 — гексан; 7 — гексадекан

ство обоих каучуков наблюдается по отношению к алканам, в ряду которых оно уменьшается от гептана к гексадекану.

Влияние природы растворителя на величину термодинамического сродства проявляется резче для систем с нитрильным каучуком. Это согласуется с данными [18], где показано, что природа растворителя оказывается на свойствах растворов тем сильнее, чем полярнее полимер и чем больше межцепное взаимодействие.

В согласии с известными свойствами парциальных мольных и удельных величин [1, 16, 17] кривые зависимости $\Delta\mu_1 = f(\varphi_2)$ при стремлении $\varphi_2 \rightarrow 1$ ($\varphi_1 \rightarrow 0$) должны уйти в минус бесконечность, а при равновесии $\Delta\mu_1 = 0$. Следовательно, кривые рис. 7 должны пересечь ось абсцисс в точках, отвечающих максимальной равновесной степени набухания $\varphi_{2\max}$. В связи с этим возникает вопрос о наличии корреляции между величинами термодинамического сродства $\Delta\mu_1$ и равновесного набухания $\varphi_{2\max}$. Ответом на этот вопрос служит факт отсутствия пересечения кривых $\Delta\mu_1 = f(\varphi_2)$. Поскольку в подавляющем большинстве случаев кривые рис. 7 не пересекаются, то можно сказать, что между величинами $\Delta\mu_1$ и φ_2 имеется корреляция, что отчетливо видно также из рис. 8.

Здесь имеется полная аналогия между растворами полимеров и низкомолекулярных веществ, для которых определяют и растворимость, и термодинамическое сродство между компонентами [19]. Равновесная степень набухания для пространственных полимеров играет роль растворимости и она тем больше, чем больше термодинамическое сродство между полимером и низкомолекулярной жидкостью. Для сетчатых полимеров и ряда других систем (например полимер — водный раствор соли) давление набухания является, по-видимому, единствен-

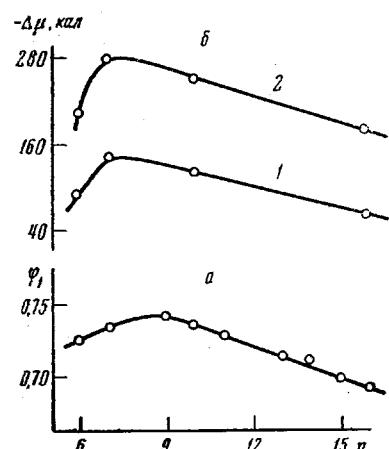


Рис. 8. Зависимость объемной доли растворителя при максимальном равновесном набухании (а) и химического потенциала: $\varphi_2 = 0,650$ (1) и $0,775$ (2) (б) от числа углеродных атомов n в молекуле алкана

ным методом, с помощью которого можно рассчитать термодинамическое средство ΔG или константу Хаггинаса χ , которая, как известно, является эмпирической величиной [1, 13].

Выводы

1. В широкой области концентраций изучено давление набухания, развивающееся при взаимодействии вулканизатов натурального (НК) и нитрильного каучуков с бензолом, циклогексаном, декалином и нормальными алканами с числом атомов углерода от C_6 до C_{16} .

2. Показано, что давление набухания с увеличением концентрации полимера в растворе достигает величин порядка 200—220 ати и для эквивалентных систем в зависимости от природы растворителя может отличаться на 100—160 ати.

3. Полученные данные использованы для вычисления химического потенциала растворителя в фазе полимера и, таким образом, определена степень средства НК и нитрильного каучука к исследованным углеводородам.

4. Влияние природы растворителя на величины давления набухания и термодинамического средства сказывается более резко для систем с полярным нитрильным каучуком, чем для систем с неполярным НК.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
8 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1968.
2. А. И. Суворова, В. В. Серинский, А. А. Тагер, Л. Н. Хавренко, Высокомолек. соед., А12, 89, 1970.
3. E. Posnjak, Kolloid. Beih., 3, 417, 1912.
4. Ю. М. Иванов, Труды Института леса, 9, 230, 1953.
5. R. D. Seelaу, P. B. Rand, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3903, 1965.
6. С. Н. Данилов, М. Е. Дынькин, Ж. общ. химии, 15, 550, 1945.
7. S. D. Geman, Rubber Chem. Technol., 40, 253, 1967.
8. A. J. Penning, W. Prins, J. Polymer Sci., 49, 507, 1961.
9. E. I. Vande Kraats, J. J. Potters, M. A. M. Winkel, W. Prins, Recueil trav. chim., 88, 449, 1969.
10. P. H. Starnes, C. H. Luster, Rubber Chem. Technol., 34, 964, 1961.
11. G. Salmon, G. J. van Amerongen, Rubber Chem. Tehnol., 21, 66, 1948.
12. F. Rostler, R. M. White, Rubber Age, 62, 313, 1947.
13. P. Flory, Unsolved Problem in Polymer Science, Washington, 1962, p. 442.
14. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Рудник, Л. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
15. В. Е. Eichinger, P. Flory, J. Macromolec. Chem., 2, 2035, 1968.
16. Дж. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936.
17. И. Пригожин, Р. Дефей, Химическая термодинамика, изд-во «Наука», 1966.
18. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбанолиев, М. С. Луцкий, Н. Е. Беркович, И. М. Грановская, Т. А. Чарикова, Высокомолек. соед., А10, 2044, 1968.
19. В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, Сб. Химия и термодинамика растворов, Изд-во ЛГУ, 1964, стр. 119.

STUDY OF THE SWELLING PRESSURE OF THREE-DIMENSIONAL POLYMERS

*L. I. Surdutovich, A. A. Tager, G. P. Ovchinnikova,
N. I. Khomyakova, Ya. A. Safonov*

Summary

The swelling pressure arising during interaction of vulcanizates of natural and nitrile rubbers with benzene, cyclohexane, decalin and normal alkanes (with the number of carbon atoms from C_6 to C_{16}) has been studied over a wide concentration range. With rising polymer concentration in solution, the swelling pressure reaches the values of the order of 200—220 atm and for equiconcentrated systems can differ by 100—160 atm, depending on the solvent nature. The data obtained have been used for calculation of the chemical potential of the solvent in the polymer phase. Thus, the degree of affinity of natural and nitrile rubbers for the hydrocarbons studied has been determined.