

**О ПРИМЕНЕНИИ УРАВНЕНИЯ ДЖИ ДЛЯ ОЦЕНКИ
РАСТВОРИМОСТИ ТВЕРДЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ
В ПОЛИМЕРАХ**

Гришин Б. С., Туторский И. А., Юровская И. С.

Растворимость твердых низкомолекулярных веществ (НМВ) в полимерах имеет большое значение при получении, переработке и эксплуатации полимерных материалов. Однако определение их растворимости в полимерах затруднено ее низкими значениями. Поэтому предсказание растворимости НМВ в полимерах на основании свойств исходных материалов является весьма перспективной задачей.

Джи предложил определять растворимость твердых НМВ в полимерах из условия равенства химических потенциалов компонентов в обеих фазах [1]. Для энталпии разбавления используется уравнение Скэтчарда (теория регулярных растворов), а для энтропии разбавления — уравнение Хаггинаса (решеточная модель растворов полимеров). Уравнение Джии имеет следующий вид:

$$\frac{L_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл}} \right) + \frac{\beta V_0}{RT} (1-v_0)^2 = \ln \frac{1}{v_0} + \\ + \frac{z}{2} \ln \left\{ 1 - \frac{2(1-v_0)}{z} \right\}, \quad (1)$$

где v_0 — объемная доля НМВ в смеси, L_f — теплота плавления НМВ, V_0 — мольный объем НМВ, $\beta = (\delta_1 - \delta_2)^2$, δ_1 , δ_2 — параметр растворимости НМВ и полимера соответственно, z — координационное число решетки, $T_{пл}$ — температура плавления НМВ.

Согласно [2], уравнение (1) достаточно хорошо предсказывает растворимость порошковых ингредиентов (вулканизующие агенты, ускорители вулканизации, антиоксиданты, модификаторы) в *цис*-полибутадиене и *цис*-полиизопрене — эластомерах, имеющих наиболее гибкие цепи из известных карбоцепочных полимеров.

В данной работе рассмотрена применимость уравнения (1) для оценки растворимости НМВ в ряде эластомеров, различающихся полярностью и гибкостью цепей макромолекул.

Были экспериментально определены значения равновесной растворимости C_0 серы в интервале температур 60–100° в следующих эластомерах: синтетическом полиизопрене (ПИ) марки «IR-305», полибутадиене (ПБ) марки СКД-II, бутилкаучуке (БК) марки «Polysarbutil 600», полихлоропрене (ПХ) марки «Butachlor MC-10», бутадиен-стирольном сополимере литиевой сополимеризации ДССК-18, промышленных бутадиен-стирольных сополимерах СКС-30 АРК и СКС-50 и бутадиен-нитрильных сополимерах СКН-18М, СКН-26М, СКН-40М.

Значения равновесной растворимости серы в полимерах определяли по концентрационной зависимости скорости растворения сферических гранул серы в полимерах, кинетика растворения которых описывается [3] следующим уравнением:

$$t_{0,9}^{0,5} = 0,2822 R_0 / D^{0,5} (1,451 / \sqrt{C_0 - c_\infty} - 1,261), \quad (2)$$

где $t_{0,9}$ — время, за которое гранула исходного радиуса R_0 растворится на 10%; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек}$, C_0 — равновесная растворимость серы в полимере, $\text{г}/\text{см}^3$, c_∞ — исходная концентрация серы в полимере, $\text{г}/\text{см}^3$. В каждом опыте одновременно снимали кинетику растворения 4–5 гранул серы различного размера и определяли время, за которое сферическая частица приведенного размера ($R_0=0,025 \text{ см}$) растворится на

10%. Значения $t_{0,9}^{-1}$ принимали за константу скорости растворения серы в данном полимере при данной температуре. Ошибка определения составляет $\pm 5\%$. По измеренным значениям скорости растворения серы в полимерах при двух значениях c_∞ , одно из которых равнялось 0, и уравнению (2) рассчитывали C_0 серы.

Кроме того, использовали данные [4] по растворимости серы в этилен-пропиленовом сополимере (СКЭП) с равным содержанием компонентов.

Значения теплот растворения серы во всех исследованных эластомерах близки и составляют 5,5 ккал/моль. Значения равновесной растворимости серы в эластомерах при 15° приведены в таблице.

Равновесная растворимость серы в полимерах и параметры растворимости полимеров

| Полимер | $C_0 \cdot 10^2$, г/см ³ | Интервал $\delta_{\text{лит}}$ (ккал/см ³) ^{1/2} | $\bar{\delta}_{\text{лит}}$, (ккал/см ³) ^{1/2} | δ_s , (ккал/см ³) ^{1/2} |
|---------|--------------------------------------|---|---|--|
| ПБ | 4,4 | 8,32–8,60 | 8,33 | 8,30 |
| ПИ | 3,6 | 7,9–8,35 | 8,10 | 8,25 |
| СКЭП | 1,2 | 7,9–8,00 | 7,95 | 7,60 |
| БК | 1,1 | 7,7–8,05 | 7,84 | 7,50 |
| ПХ | 6,3 | 8,18–9,38 | 8,85 | 8,70 |
| ДССК-18 | 4,7 | 8,09–8,60 | 8,45 | 8,50 |
| СКС-30 | 4,8 | 8,10–8,56 | 8,33 | 8,50 |
| СКС-50 | 4,5 | 8,67 | 8,67 | 8,43 |
| СКН-18 | 3,2 | 8,7 | 8,7 | 8,10 |
| СКН-26 | 1,9 | 9,38–9,90 | 9,38 | 7,80 |
| СКН-40 | 1,3 | 10,3 | 10,3 | 7,60 |

По уравнению Джি [1], подставив определенные нами значения равновесной растворимости серы в эластомерах, мы рассчитали их эффективные параметры растворимости при следующих значениях констант уравнения (1) [5, 6]: $\delta_1=11,7$ (ккал/см³)^{1/2}, $V_0=125$ см³, $\rho=2,07$ г/см³, $T_{\text{ал}}=-392^\circ$ К, $z=3$, $L_f=3,04$ ккал/моль. Значения эффективных параметров растворимости эластомеров, полученные нами δ_s и имеющиеся в литературе $\delta_{\text{лит}}$ [5, 7], приведены в таблице. В работах [8, 9] показано, что δ мало зависит от температуры, это же следует из наших данных. Для ПИ, ПБ, ПХ, ДССК-18, СКС-30 вычисленные значения δ_s близки к литературным. Следовательно, оценка растворимости твердых НМВ в этих полимерах по уравнению Джি возможна. Для СКЭП, БК, СКС-50, СКН-18, СКН-26, СКН-40 $\delta_{\text{лит}}$ выше δ_s . В ряду бутадиен-нитрильных сополимеров с ростом содержания нитрильных групп различия между $\delta_{\text{лит}}$ и δ_s увеличиваются. Таким образом, для указанных эластомеров уравнение (1) неприменимо для оценки растворимости в них НМВ.

Как известно, уравнение Джি справедливо только при условии однородного поля межмолекулярного взаимодействия. Вероятно, в случае СКЭП, БК, СКС-50, СКН-18, СКН-26, СКН-40 это условие не выполняется, что может быть вызвано структурной неоднородностью указанных полимеров.

Параметр растворимости δ , предложенный Гильденбрандом [10]

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V}},$$

где E – энергия испарения, V – мольный объем вещества, является одной из наиболее часто употребляемых характеристик полимеров [5, 7, 9, 11, 12] и определяет энергию, необходимую для разрушения всех межмолекулярных связей в единице объема полимера. Полимеры не испаряются и определение их параметров растворимости возможно только косвенными методами. Существующие в настоящее время методы определения па-

раметров растворимости полимеров [1, 9, 13, 14, 15] основаны на проведении измерений в бинарной системе полимер — жидкость, где исходная структура полимера разрушена. Предложены такие расчетные методы [8, 16, 17], позволяющие определять значения δ , близкие к известным экспериментальным.

При растворении серы в полимере, ввиду ее малой растворимости и инертности по отношению к полимеру при температурах исследования, не происходит разрыва всех межмолекулярных связей, и структура полимера практически не нарушается.

По-видимому, δ_s характеризует плотность энергии когезии областей полимера, в которых происходит растворение серы, а разница между δ_s и $\delta_{\text{лит}}$ характеризует степень структурообразования и неоднородность поля межмолекулярного взаимодействия в полимерах.

Определенные нами значения δ_s можно использовать для оценки растворимости веществ, мало изменяющих структуру полимера при растворении, и для характеристики свойств областей полимера, доступных для малорастворимых, не способных к специальному взаимодействию с полимером НМВ.

Московский институт
тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Джи, Химия больших молекул, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 152.
2. Б. С. Гришин, И. А. Тугорский, Труды МИХТ, т. 3, вып. 2, 1973.
3. Б. С. Гришин, И. А. Тугорский, Е. Э. Поганов, Высокомолек. соед., A16, 130, 1974.
4. L. Baldi, R. Zannetti, Rubber Chem. and Technol., 36, 660, 1963.
5. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
6. Краткая химическая энциклопедия, т. 4, «Советская энциклопедия», 1965.
7. А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург, Совмещение каучуков с пластиковыми смолами, «Химия», 1972, стр. 14.
8. R. F. Fedors, Polymer Engng Sci., 14, 147, 1974.
9. J. Biros, L. Zeman, D. Patterson, Macromolecules, 4, 30, 1970.
10. Г. Гильденбранд, Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, 1938, стр. 57.
11. C. J. Sheehan, A. L. Bisio, Rubber Chem. and Technol., 39, 149, 1966.
12. А. А. Тагер, Л. К. Колмакова, Г. Я. Шемякин, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., B18, 569, 1976.
13. В. Е. Гуль, В. А. Берестнев, Коллоидн. ж., 19, 552, 1957.
14. Ю. Н. Хакимуллин, Ю. О. Аверко-Антонович, П. А. Кирличников, М. А. Гасникова, Высокомолек. соед., B17, 287, 1975.
15. W. R. Song, D. W. Brownawell, Polymer Engng. Sci., 10, 222, 1970.
16. P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71, 1953.
17. А. А. Аскадский, Л. К. Колмакова, А. А. Тагер, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 226, 857, 1976.

УДК 541.64:536.7:532.72

ИЗМЕНЕНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ В ОБЛАСТИ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

Шляхов Р. А., Точин В. А.

Описание процессов переноса газов в кристаллических полимерах основано на представлении о переносе через аморфную часть [1—3]. При этом полагают, что диффузионные свойства аморфной части в кристаллическом полимере тождественны свойствам чисто аморфного полимера [1] либо, по крайней мере, не зависят от степени кристалличности [3]. Вместе с тем немногочисленные результаты прямого сравнения диффузионных характеристик кристаллического полимера и его расплава [4, 5] по-