

УДК 541.64:542.95

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ТРОЙНОГО ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЖИДКОСТЯМИ**

Мизеровский Л. Н., Ваняцкая Л. Н., Смурова Г. И.

На примере вулканизатов тройного этиленпропиленового каучука СКЭПТ рассматривается возможность использования концепции параметра растворимости для разработки количественного подхода к прогнозированию степени взаимодействия эластомеров с физически агрессивными средами. Энтропийная составляющая параметра взаимодействия СКЭПТ с полярными жидкостями (простые и сложные эфиры, кетоны, спирты) пропорциональна мольному объему жидкости и степени ее полярности, выраженной через отношение ван-дер-ваальсова объема полярных фрагментов к общему ван-дер-ваальсову объему молекулы.

Исследования взаимодействия полимер — жидкость ориентированы, как правило, на разработку теории, позволяющей предсказывать возможность полного растворения полимера в жидкости заданного химического строения.

Однако не меньший теоретический и прикладной интерес представляет разработка количественного подхода к расчету степени взаимодействия полимеров с жидкостями, вызывающими слабое или умеренное набухание.

Как показано в работах [1, 2] на примере вулканизатов эластомеров с относительно редкой сеткой, в этом случае равновесное объемное набухание Q описывается уравнением

$$(1 + Q)^2 \ln \left(1 + \frac{1}{Q} \right) - (1 + Q) = \chi_1, \quad (1)$$

которое хорошо аппроксимируется соотношением

$$Q = \left(\frac{0,476}{\chi_1 - 0,3} \right)^2 \quad (2)$$

в области $0,08 \leq Q \leq 1,8$ ($0,65 \leq \chi_1 \leq 2,0$) и, как легко показать соотношением

$$Q = 0,426 \chi_1^{-2,63} \quad (3)$$

в области $^1 0,02 \leq Q \leq 0,08$ ($2,0 \leq \chi_1 \leq 3,5$).

Согласно этим уравнениям, Q однозначно определяется величиной параметра взаимодействия Флори — Хаггинса, причем для обеспечения точности прогноза Q не хуже $\pm 10\%$, ошибка оценки χ_1 не должна превышать $\pm (0,02 - 0,10)$.

Поскольку, согласно Хаггинсу,

$$\chi_1 = \chi_s + \frac{V}{RT} (\delta_p - \delta_n)^2, \quad (5)$$

¹ Уравнение (1) — видоизмененная форма известного уравнения Флори — Хаггинса для изменения химического потенциала растворителя при смешении с линейным полимером, а его применимость к сетчатому полимеру означает, что на протяжении в узлах сетки, препятствующее набуханию, возникает лишь в случае, когда поглощение жидкости превысит некоторую критическую величину $Q_{кр}$. Если принять, что различия в величинах Q , рассчитанных по уравнению (1) и известному уравнению Флори — Ренера, не должны превышать $\pm 10\%$ (максимальной ошибки эксперимента), то можно показать, что

$$Q_{кр} \leq 0,253 \sqrt[4]{M_c} - 1,332 \quad (4)$$

(V и δ_p — мольный объем и параметр растворимости жидкости, δ_n — параметр растворимости полимера, χ_s — энтропийная составляющая параметра взаимодействия), очевидно, что при одинаковом вкладе первого и второго слагаемых в суммарную ошибку расчета χ_1 указанная точность вычисления последнего возможна при условии, что ошибка в оценке разности ($\delta_p - \delta_n$) будет не более $\pm(0,02-0,04) \cdot 10^3$ (Дж/м³)^{0,5}, а χ_s не более $\pm(0,01-0,05)$.

С целью экспериментальной проверки возможности практической реализации подобной ситуации в данной работе методом равновесного набухания исследовано взаимодействие радиационных вулканизатов этиленпропиленового каучука СКЭПТ-50 с серией растворителей, величина δ_p которых находится в интервале $(14,36-26,00) \cdot 10^3$ (Дж/м³)^{0,5} ($\chi_1=0,35-3,2$).

Необходимые физико-химические характеристики растворителей, а также экспериментально определенные значения χ_1 приведены в табл. 1.

Так как точность расчета параметра растворимости органической жидкости имеет принципиально важное значение для правильной оценки взаимосвязи χ_1 с составом системы полимер — жидкость, при расчете использованы либо непосредственно значения скрытых мольных теплот испарения при 298 К (ΔH_v), взятые из справочной литературы [3, 4], либо значения, рассчитанные по методике работы [3] из температурной зависимости упругости пара с использованием значений коэффициентов уравнения Антуана и критических параметров, приведенных в работе² [5].

Исключение составляют значения ΔH_v для метилбутилкетона и амилацетата, полученные путем экстраполяции зависимости $\Delta H_v=f(V)$ для соответствующих гомологов, приведенных в табл. 1.

Значения плотности жидкостей при 298 К либо заимствованы из литературы [4,6-8] (соединения 1-12, 14, 15, 18, 19, 25-31, 39-42), либо определены пикнометрически (соединения 13, 16, 17, 20-24, 30, 32-37).

Следует отметить, что сопоставление экспериментальных и рассчитанных по методу работы [9] значений δ_p (табл. 1) свидетельствует о том, что погрешность расчета составляет в среднем $\pm 0,5 \cdot 10^3$ (Дж/м³)^{0,5}, т. е. на порядок превышает допустимую ошибку в оценке этого параметра. Наименьшее различие между расчетными и экспериментальными значениями δ_p характерно для сложных эфиров и спиртов, начиная с пропанола.

Для анализа экспериментальных данных уравнение (5) целесообразно привести к виду

$$\chi_1 \frac{RT}{V} - \delta_p^2 = \chi_s \frac{RT}{V} + \delta_n^2 - 2\delta_n\delta_p, \quad (6)$$

предсказывающему линейный характер зависимости в координатах $\left(\chi_1 \frac{RT}{V} - \delta_p^2\right) - \delta_p$, если величина $\chi_s \frac{RT}{V} \ll \delta_n^2$ или существенно постоянна.

Действительно, как видно из рис. 1, практически все точки группируются вокруг одной прямой, а их статистическая обработка методом последовательных приближений³ приводит к величине параметра рас-

² Для 22 из использованных нами жидкостей значения δ_p при 298 К приводятся в работе [7], причем в ряде случаев наблюдаются существенные различия, обусловленные главным образом несовпадением величин $\Delta H_{v, 298}$. Однако в связи с тем что в цитируемой работе не указано, откуда взяты эти величины, оценить источник ошибки не представляется возможным.

³ На первой стадии обработки использованы все значения χ_1 , а на последующих — лишь для соединений с близкими величинами произведений $\chi_s \frac{RT}{V}$, вычисленными по полученной на предшествующей стадии расчета величине δ_n .

Физико-химические характеристики растворителей при 298 К

Обра- зец, №	Растворитель	V · 10 ³ , м ³ /моль	α · 10 ²	ΔH _р , Дж/моль	δ · 10 ⁻³ (Дж/м ³) ^{0,5}		χ ₁	χ _s
					экспе- ри- мент	расчет [9]		
1	Пентан	116,13	—	26438 [4]	14,36	15,34	0,53 *	0,33
2	Гексан	131,60	—	31487 [4]	14,85	15,47	0,51	0,38
3	Гептан	147,50	—	36402 [4]	15,17	15,57	0,44 *	0,35
4	Декан	195,95	—	50700 [4]	15,69	15,76	0,37 *	0,33
5	Метилциклогексан	128,34	—	35272 [4]	15,99	16,19	0,35 *	0,34
6	Циклопентан	94,68	—	28659 [4]	16,63	16,20	0,39 *	0,39
7	Циклогексан	108,75	—	32926 [4]	16,73	16,20	0,35	0,35
8	Этилбензол	106,16	—	42013 [4]	17,92	17,85	0,49 *	0,37
9	m-Ксилол	123,44	—	42666 [4]	18,04	17,89	0,49	0,36
10	Толуол	106,84	—	37950 [4]	18,22	18,13	0,51	0,37
11	Бензол	89,40	—	33447 [4]	18,61	18,40	0,50	0,32
12	Хлорбензол	102,27	—	41045 [3]	19,42	19,60	0,56	0,18
13	Бензальдегид	103,13	—	51275 [5]	21,75	20,84	1,50	0,31
14	Анилин	91,38	—	55752 [3]	24,15	25,36	2,56	0,34
15	Тетрахлорметан	97,07	—	32426 [3]	17,57	15,95	0,44	0,39
16	Трихлорметан	81,23	—	31129 [3]	18,77	17,79	0,50	0,32
17	Трихлорэтилен	89,94	—	34309 [3]	18,81	18,75	0,49	0,28
18	Тетрахлорэтан	105,78	—	44768 [3]	20,00	21,06	0,71	0,16
19	1,2-Дихлорэтан	79,45	—	35438 [3]	20,37	19,35	1,15	0,64
20	Диизопропиловый эфир	139,86	2,73	32426 [3]	14,63	13,54	0,70	0,52
21	Дибутиловый эфир	170,39	2,14	43932 [3]	15,60	15,38	0,56	0,52
22	Тетрагидрофуран	81,60	4,03	32005 [5]	19,02	20,62	0,62	0,39
23	Диоксан	85,52	7,76	38483 [3]	20,52	20,49	1,35	0,76
24	Амиллацетат	148,66	17,58	48319	17,56	17,67	0,84	0,76
25	Бутилацетат	132,50	19,97	44316 [5]	17,77	17,86	0,97	0,87
26	Пропилацетат	115,96	23,10	40066 [5]	18,00	18,10	1,12	1,00
27	Этилацетат	98,49	27,41	35820 [3]	18,40	18,44	1,42	1,26
28	Метилэтилкетон	90,17	22,70	34895 [3]	18,96	19,17	1,59	1,35
29	Циклогексанон **	104,13	17,91	42330 [3]	19,55	19,23	1,19	0,77
30	Метилбутилкетон	122,87	16,03	49788	19,62	18,35	1,20	0,68
31	Ацетон	74,03	28,67	31208 [4]	19,70	19,88	1,95	1,62
32	Дециловый спирт	190,61	5,41	76483 [3]	19,70	19,68	1,23	0,39
33	Нонилловый спирт	174,55	5,94	72299 [3]	20,00	19,99	1,28	0,37
34	Октанол	158,21	6,59	68115 [3]	20,37	20,36	1,39	0,38
35	Гептанол	141,34	7,40	63931 [3]	20,85	20,82	1,62	0,55
36	Гексанол	124,87	8,43	59747 [3]	21,42	21,38	1,88	0,62
37	Амиловый спирт	107,97	9,81	55563 [3]	22,17	22,11	2,20	0,75
38	Бутанол	91,99	11,71	51379 [3]	23,06	23,09	2,40	0,75
39	изо-Пропанол	76,95	14,55	45564 [3]	23,66	23,63	2,87	1,23
40	Пропанол	75,16	14,54	47028 [3]	24,35	24,46	2,78	0,87
41	Аллиловый спирт	68,41	15,44	47601 [5]	25,68	24,34	3,22	0,84
42	Этанол	58,72	19,17	42175 [3]	26,00	26,56	3,20	1,41

* Значения взяты из работы [10].

** Относится к 302 К.

творимости СКЭПТ-50, равной $16,4 \cdot 10^3$ (Дж/м³)^{0,5}, хорошо согласующейся с имеющимися в литературе [10] значениями δ_n для СКЭП (16,15— $16,36$) · 10³ (Дж/м³)^{0,5}.

Расчет δ_n для СКЭПТ-50 по уравнению [9]

$$\delta^2 = \frac{\alpha_1 \delta_1^2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1 - \alpha_1) \delta_2^2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1 - \alpha_1) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}$$

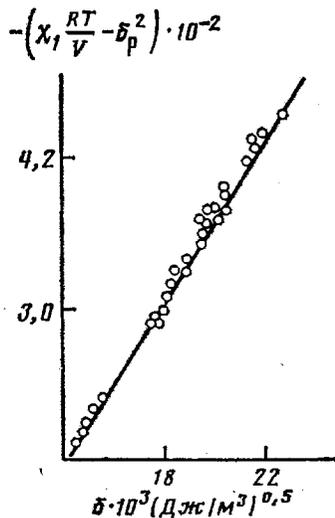


Рис. 1

Рис. 1. Результаты обработки экспериментальных данных по уравнению (6)

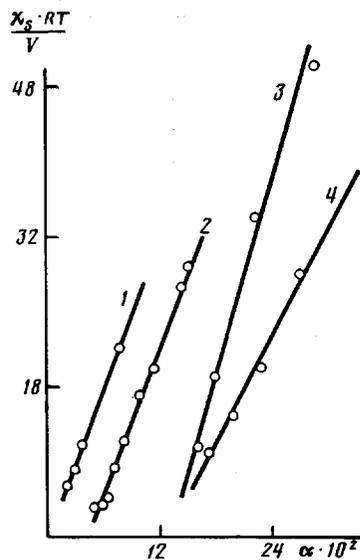


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость параметра $\chi_s \frac{RT}{V}$, от степени полярности растворителя для простых эфиров (1), спиртов (2), кетонов (3) и сложных эфиров (4)

(α_1 — мольная доля первого компонента в сополимере; $\sum_i \Delta V_i$ — сумма

инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов атомов, составляющих молекулы компонентов) с использованием экспериментальных [10] значений параметров растворимости ПЭ $16,33 \cdot 10^3$ (Дж/м³)^{0,5} и ПП $16,56 \cdot 10^3$ (Дж/м³)^{0,5} дает $16,44 \cdot 10^3$ (Дж/м³)^{0,5}.

С использованием найденного значения параметра растворимости СКЭПТ-50 по уравнению (5) для всех исследованных растворителей была рассчитана величина χ_s , которая, как оказалось (табл. 1), колеблется в значительно более широких пределах, чем следует из теории Хаггинса, а вклад ее в суммарную величину параметра взаимодействия изменяется от 13 до 100%, составляя в среднем 61%. Это подтверждает правомерность сделанного выше допущения о примерном равенстве уровней необходимой точности расчета обеих слагаемых правой части уравнения (5).

Обращает на себя внимание также тот факт, что значение χ_s , близкое к теоретически ожидаемому (0,3–0,4), наблюдается как для практически неполярных углеводородов, являющихся хорошими растворителями СКЭПТ-50 ($\chi_1 \leq 0,53$), так и для таких явных нерастворителей, как бензальдегид ($\chi_1=1,50$), анилин ($\chi_1=2,56$), дециловый ($\chi_1=1,23$), нониловый ($\chi_1=1,28$) и октиловый ($\chi_1=1,39$) спирты.

Основываясь на полученных данных, можно считать, что при оценке взаимодействия СКЭПТ-50 с растворителями постоянное значение χ_s , равное ~0,35, правомерно приписывать алканам, галоидалканам, производным бензола, а также полярным соединениям, степень полярности которых меньше некоторой критической величины⁴.

Подтверждением правильности подобного предположения служит тот факт (рис. 2), что для исследованных нами простых и сложных эфиров, кетонов и спиртов наблюдается хорошая линейная корреляция между

⁴ Аномально низкие значения χ_s для хлорбензола и тетрахлорэтана и аномально высокое его значение для 1,2-дихлорэтана не совсем понятны и, возможно, связаны с неточностью оценки ΔH_v .

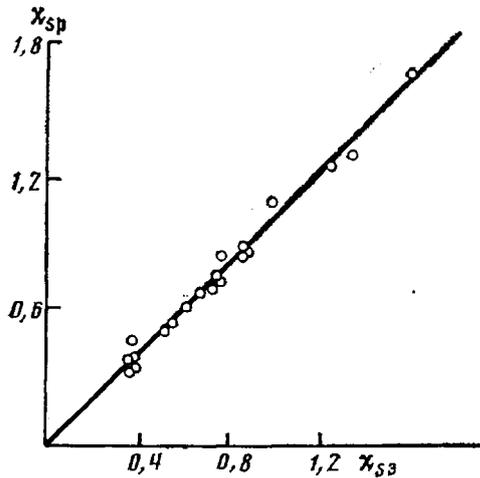


Рис. 3. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений χ_s

величиной произведения $\chi_s \frac{RT}{V}$ и объемной долей $\alpha = \frac{\sum_i \Delta V_i^{\text{пол}}}{\sum_i \Delta V_i}$ полярной группировки в общем ван-дер-ваальсовом объеме молекулы жидкости.

Статистическая обработка этих корреляций приводит к следующим уравнениям:

(для кетонов)

$$\chi_s \frac{RT}{V} = -39,21 + 328,4\alpha, \quad r = 0,967$$

(для сложных эфиров)

$$\chi_s \frac{RT}{V} = -22,07 + 193,41\alpha, \quad r = 0,985$$

(для простых эфиров)

$$\chi_s \frac{RT}{V} = 1,965 + 256,7\alpha, \quad r = 0,998$$

(для спиртов)

$$\chi_s \frac{RT}{V} = -10,16 + 266,15\alpha, \quad r = 0,976$$

Адекватность этих уравнений наглядно иллюстрирует рис. 3.

Таблица 2

Результаты расчета параметра взаимодействия СКЭПТ-50 с некоторыми сложными эфирами

Образец, №	Соединение	$V \cdot 10^6$, м ³ /моль	$\delta \cdot 10^{-3}$, (Дж/м ³) ^{0,5}	$\alpha \cdot 10^2$	χ_1	
					расчет	эксперимент
1	Диоктилсебацат	456,6	17,79	10,5	0,72	0,85
2	Дибутылсебацат	335,5	18,00	14,7	1,21	1,17
3	Диаллилсукцинат	189,0	18,13	25,5	2,31	2,69
4	Дипропиладипинат	237,9	18,23	21,0	2,10	1,80
5	Диаллилксалат	151,6	18,50	30,8	2,67	2,94
6	Бутилбензоат	177,4	18,76	13,6	0,70	0,92
7	Дибутылфталат	265,5	19,22	17,9	2,21	2,17

Примечание. Для соединений 2—6 значения δ_p рассчитаны по работе [9], для соединений 1, 7 заимствованы из работы [7].

Таким образом, представляется правомерным утверждать, что необходимая для количественного прогнозирования степени взаимодействия эластомеров с физически агрессивными средами точность оценки параметра χ_1 вполне возможна, однако для этого необходимо знание δ_p с точностью до 20–40 (Дж/м³)^{0,5} и корреляционного уравнения, связывающего χ_2 со строением жидкости данного класса.

Разумеется, при оценочных расчетах можно воспользоваться ориентировочными экспериментальными или вычисленными по методике работы [9] значениями δ_p и получить качественно правильную (табл. 2) оценку степени сродства в системе эластомер — жидкость, однако точность оценки χ_1 в этом случае будет, как правило, довольно низкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лыткина Н. И., Мизеровский Л. Н., Вансяцкая Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 4. С. 232.
2. Лыткина Н. И., Вансяцкая Л. Н., Мизеровский Л. Н., Щеглова О. В. // Каучук и резина. 1984. № 2. С. 13.
3. Сталл Д., Вестром Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М., 1971. 807 с.
4. Баргафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1972. 720 с.
5. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., 1982. 591 с.
6. Техническая энциклопедия/Под ред. Мартенса Л. К. М., 1934. С. 159.
7. Bristow G. M., Watson W. F. // Trans. Faraday Soc. 1958. V. 54. P. 1731.
8. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1–5. М., 1961.
9. Аскадский А. А., Матвеев Ю. В. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. С. 228.
10. Scheehan C. I., Bisio A. L. // Rubber Chem. and Technol. 1966. V. 30. № 1. P. 149.

Ивановский научно-исследовательский институт
пленочных материалов и искусственной кожи
технического назначения

Поступила в редакцию
21.II.1986

STUDY OF INTERACTION OF ETHYLENE-PROPYLENE TERPOLYMER WITH ORGANIC LIQUIDS

Mizerovskii L. N., Vansyatskaya L. N., Smurova G. I.

Summary

The possibility to use the solubility parameter concept to develop the quantitative approach to prediction of the degree of interaction of elastomers with physically hostile media is discussed for ethylene-propylene terpolymer (SKEPT). The entropy component of interaction of SKEPT with polar liquids (ethers, esters, ketones, alcohols) is proportional to the liquid molar volume and degree of its polarity expressed in terms of the ratio of the Van-der-Waals volume of polar fragments to the total Van-der-Waals volume of a molecule.