

© 1990 г. В. В. Терешатов, В. Ю. Сеничев, А. И. Гемуев

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ
СШИТЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ПО НАБУХАНИЮ
В «СИММЕТРИЧНЫХ ЖИДКОСТЯХ»**

Предложен способ определения параметра растворимости сшитых полимеров по максимуму их набухания в бинарных растворителях переменного состава. Компоненты растворителя подбирают таким образом, чтобы параметр растворимости полимера занимал промежуточное положение между параметрами компонентов. Данные, полученные этим способом в различных смесях, различаются менее чем на 1,5%. Достоверность способа задана узким интервалом изменения параметра растворимости бинарного растворителя.

Наиболее распространенным способом определения параметра растворимости δ_n сшитых эластомеров (СЭ) является способ, основанный на набухании образцов эластомера в индивидуальных растворителях различной полярности. Параметр растворимости СЭ принимают равным параметру растворимости δ_p того растворителя, объемное равновесное набухание Q_v образцов в котором максимальное. Результаты опытов обычно обрабатывают методом, предложенным Джি [1]. Способ прост в исполнении, однако получаемые им данные часто зависят от природы применяемых растворителей. Так, например, величина δ_n сшитого полистирол-дивинилбензола, определенная этим методом [2] в пяти группах из 44 растворителей, изменяется от 14,9 до 19,4 (МДж/м³)^{0,5}. Вследствие различия в характере межмолекулярного взаимодействия часть экспериментальных данных приходится не принимать в расчет. Поэтому при определении δ_n берут большое количество растворителей. Особенно трудно подобрать круг растворителей с известными экспериментальными значениями δ_p для СЭ на основе полярных каучуков и олигомеров.

Выбор растворителей можно существенно упростить, если вместо серии индивидуальных растворителей использовать смеси двух неограниченно смешивающихся жидкостей. Представляют интерес возможности такого подхода в снижении погрешности определения δ_n . В качестве смешанного растворителя авторы предлагают использовать так называемые симметричные жидкости (СЖ) переменного состава с положительной энталпией смешения компонентов. Такие жидкости представляют собой смесь двух растворителей, параметр растворимости одного из которых δ_1 меньше, а другого δ_2 больше параметра δ_n [3]. В соответствии с критерием Бланкса – Праусница максимальное набухание СЭ в СЖ имеет место при таком ее составе, при котором параметр смеси δ_{cm} равен δ_n . Следовательно, зная δ_{cm} , по максимуму Q_v можно определить δ_n .

Критерий получен в предположении равенства энтропийных составляющих χ_{13}^S и χ_{23}^S параметра взаимодействия компонентов 1 и 2 СЖ с полимером [3]. В более общем случае при $\chi_{13}^S \neq \chi_{23}^S$ параметр взаимодействия $\chi_{(12)3}$ эластомера с СЖ [4] может быть представлен как

$$\chi_{(12)3} = \chi_{13}^S \varphi_1 + \chi_{23}^S \varphi_2 + (\delta_n - \delta_{cm})^2 V_{12}/RT, \quad (1)$$

где φ_1 и φ_2 – объемные доли компонентов 1 и 2, V_{12} – мольный объем смеси, T – температура.

Используя выражение (1) и уравнение Флори – Ренера для различных соотношений χ_{23}^S и χ_{13}^S , можно оценить разность величины φ_2^* , соответствующей максимуму Q_v , и доли компонента 2 в смеси φ_2^0 , при которой $\delta_n = \delta_{cm}$. Из рис. 1 видно, что даже при различии χ_{23}^S и χ_{13}^S в 3,5 раза $|\varphi_2^* - \varphi_2^0| < 0,11$. Если состав СЖ, параметр которой равен δ_n , определять

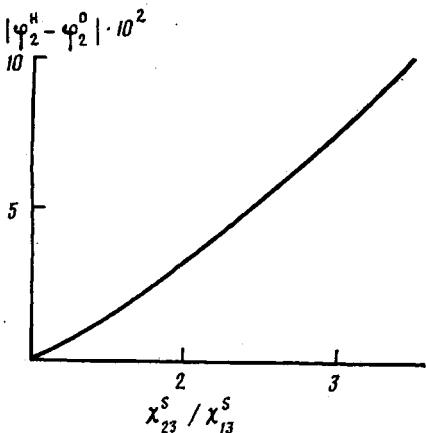


Рис. 1

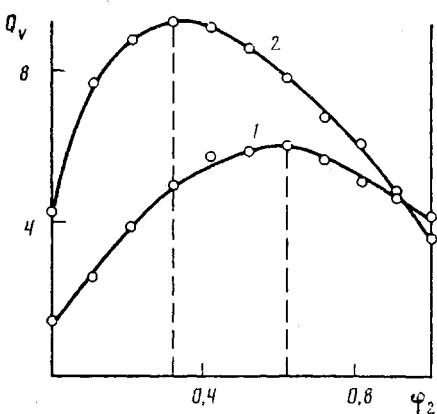


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость разности φ_2^n и φ_2^0 от соотношения энтропийных составляющих параметра взаимодействия компонентов СЖ с эластомером. Расчет проведен для модельной системы с параметрами: $V_1=V_2=2 \cdot 10^{-4}$ м³/моль; $\delta_1=16,4$; $\delta_n=18,4$; $\delta_2=20,4$ (МДж/м³)^{0,5}; $\chi_{13}^s=0,1$

Рис. 2. Зависимости равновесного набухания СЭ сложного полизифируретана (1) и СКН-26 (2) в смеси толуол – ацетон от объемной доли ацетона

по экстремуму кривой $Q_v=f(\varphi_2)$, ошибка в определении δ_n будет составлять $\Delta\delta=|\delta_1-\delta_2|(\varphi_2^n-\varphi_2^0)|$. При разности δ_1 и δ_2 до 3 (МДж/м³)^{0,5} ошибка, обусловленная заменой φ_2^0 на экспериментально определяемую величину φ_2^n , не должна превышать 0,3 (МДж/м³)^{0,5}. В диапазоне значений δ_n реальных полимеров от 15 до 22 (МДж/м³)^{0,5} относительная погрешность $(\Delta\delta/\delta_n) \cdot 100$ составит не более 2 %.

Изложенное справедливо при условии, что состав растворителя в равновесно набухшем СЭ одинаков с составом жидкой фазы. Для несшитых полимеров равенство составов фаз, как правило, имеет место именно при максимальной общей сорбции [5]. Аналогичные результаты авторы получили на сетчатых эластомерах. Совпадение состава СЖ в набухшем геле и жидкой фазе наблюдалось во всех случаях при максимальном значении Q_v (исследовано более 10 систем). Таким образом, предлагаемый подход к определению параметра растворимости СЭ имеет достаточные основания.

Способ был апробирован на пяти эластомерах различной природы и семи СЖ. В качестве объектов исследования использовали вулканизаты этиленпропиленового каучука СКЭП-40 радиационного отверждения, бутилкаучука (БК) марки «В», отверженного ЭХ-1, бутадиен-нитрильного каучука СКН-26, отверженного штатной системой отверждения (окись цинка, тиурам, сера); спицкий полиуретан на основе простого олигоэфира лапрола 5003-2Б-10 с $M \sim 5000$, отверженный эквимольным количеством 2,4-толуилендиизоцианата (102Т); спицкий полизифируретан на основе трехфункционального сложного полизифира П-2200 с $M \sim 2200$, отверженного 102Т. Равновесное набухание образцов эластомера в СЖ определяли при температуре $25 \pm 1^\circ$. Состав СЖ в опытах изменяли через 10 %. Компоненты СЖ подбирали с близким мольным объемом на основе предварительного расчета параметра δ_n исследуемых СЭ по аддитивной схеме [6] и условия $\delta_2 > \delta_n > \delta_1$.

Параметр растворимости δ_n по результатам набухания в СЖ определяли с учетом экспериментальных данных по энталпии смешения ΔH° компонентов СЖ [7, 8]

$$\delta_n = \delta_{cm} = \sqrt{\delta_1^2(1-\varphi_2^n) + \delta_2^2\varphi_2^n - \Delta H^\circ/V_{12}}$$

Таблица 1

Значения параметра растворимости СЭ, полученные по набуханию в СЖ

Сшитый эластомер	Симметричные жидкости	Φ_2^H при макси- мальном Q_V	δ_{Π} , (МДж/м ³) ^{0,5}
Сшитый простой полизифиуретан	Толуол(1) – ацетон(2) Циклогексан(1) – ацетон(2)	0,11 0,49	18,4 18,2
Вулканизат СКЭП-40	Гексан(1) – бензол(2)	0,38	16,2
Вулканизат СКН-26	Толуол(1) – ацетон(2) Этилацетат(1) – ацетон(2) Бензол(1) – ацетон(2)	0,32 0,22 0,27	18,9 19,1 19,1
Сшитый сложный полизифиуретан	Толуол(1) – ацетон(2) <i>o</i> -Ксиол(1) – бутанол(2)	0,62 0,21	19,6 19,5
Вулканизат БК	Октан(1) – бензол(2)	0,26	16,1

Таблица 2

Значения параметров растворимости СЭ, полученные по набуханию в индивидуальных растворителях и СЖ

Сшитый эластомер	δ_{Π} , (МДж/м ³) ^{0,5}		
	по набуханию в СЖ	в индивидуальных растворителях	
		методом Джки	по параметру χ_1
Сшитый простой полизифиуретан	18,3±0,1	17,8 *; 18,4 *; 19,4 [10]	19,2
Вулканизат СКЭП-40	16,2	16,1–16,4 [11]	–
Вулканизат СКН-26	19,0±0,1	18,9–19,4 [11]	18,7
Сшитый сложный полизифиуретан	19,5–19,6	19,3 *; 19,9 *	19,5
Вулканизат БК	16,1	15,9–16,6 [12]	14,9

* Значения δ_{Π} , полученные авторами методом Джки.

Из приведенного на рис. 2 примера экспериментальной зависимости $Q_V=f(\Phi_2)$ видно, что почти все точки лежат на кривой, кривая имеет четко выраженный максимум. Полученные в разных СЖ значения δ_{Π} одного и того же эластомера различаются не более чем на 0,2 (МДж/м³)^{0,5}, что составляет менее 1,5% от измеряемой величины (табл. 1).

В табл. 2 представлены сравнительные данные по параметрам растворимости исследуемых эластомеров, определенные в СЖ и сериях индивидуальных растворителей (использовано до 50 растворителей). Как и следовало ожидать, разброс результатов определения δ_{Π} эластомеров методом Джки существенно выше, чем по набуханию в СЖ. Несколько неожиданной оказалась близость параметров растворимости простого и сложного полизифиуретанов, рассчитанных по значениям параметра взаимодействия χ_1 растворителей с эластомерами методом, предложенным в работе [9]. Величина δ_{Π} вулканизата БК, полученная этим методом, ниже, чем данные других методов (табл. 2). Последнее может быть вызвано вкладом в общую погрешность расчета δ_{Π} погрешности определения энтропийной составляющей χ_1^S .

Достоверность данных при определении δ_{Π} по экстремальному набуханию в СЖ в значительной мере задана узким интервалом изменения ее параметра растворимости, составляющим 2–3 (МДж/м³)^{0,5}.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Джи Д.* // Химия больших молекул. М., 1948. С. 137.
2. *Errede L. A.* // Makromolecules. 1986. V. 19. № 6. P. 1525.
3. *Horta A.* // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. S. 1705.
4. *Терешатов В. В., Балашова М. И., Гемуев А. И.* // Прогнозирование и регулирование свойств полимерных материалов. Свердловск. 1989. С. 3.
5. *Pouchly I., Zivny A., Solc K.* // J. Polymer Sci. C. 1968. № 23. P. 245.
6. *Аскадский А. А., Матвеев Ю. Н.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
7. *Белоусов В. П., Морачевский А. Г., Панов М. Ю.* Термовые свойства растворов неэлектролитов. Л., 1981. 264 с.
8. *Белоусов В. П., Морачевский А. Г.* Теплоты смешения жидкостей. Л., 1970. 256 с.
9. *Мизеровский Л. Н., Васяцкая Л. Н., Смуррова Г. И.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1512.
10. *Апухтина Н. П., Эренбург Е. Г., Раппопорт Л. Я.* // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 6. С. 1057.
11. *Нестеров А. Е.* Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Киев, 1984. 373 с.
12. *Тагер А. А., Колмакова Л. К.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 483.

Институт органической химии
УрО АН СССР

Поступила в редакцию
14.08.89

УДК 541(24+64)

© 1990 г. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ММР ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ В θ-РАСТВОРИТЕЛЕ

По точкам помутнения образцов поли-*m*-фениленизофталамида различной ММ найден θ-растворитель: ДМФА (82%) – метанол (18%) LiCl (0,25%). С использованием поправок на давление $\mu=1,6 \cdot 10^{-9}$, диффузию $K=0,1 \cdot 10^{-19}$ и концентрационную зависимость коэффициентов седиментации $k_s \approx 0,02S_0$ (S_0 – константа седиментации) по одной седиментограмме рассчитаны интегральные кривые $Q(S_0)$. Сопоставлением $Q(S_0)$ и интегрального ММР $Q(M)$ трех образцов определены градуировочные коэффициенты K_s и γ в уравнении $S_0 = K_s M^\gamma$, что дает возможность рассчитывать ММР по одной седиментограмме.

Поли-*m*-фениленизофталамид (ПФИА) представляет значительный интерес, поэтому разработка методов определения его ММР является актуальной задачей. Ранее сообщалось об определении его ММР по седиментации в ДМФА эмульсионного полимера [1], в ДМФА с 0,25% LiCl ПФИА, полученного в растворе [2]. Оба растворителя являются термодинамически хорошими, поэтому скоростная седиментация в них характеризуется сильной концентрационной зависимостью коэффициентов седиментации, и разрешающая способность метода невелика. Последнее выражается, в частности, в том, что невелики показатели степени в уравнении

$$S_0 = K_s M^\gamma, \quad (1)$$

где S_0 – константа седиментации; M – значения ММ; K_s и γ – постоянные для данной системы полимер – растворитель. Показатель γ равен для ДМФА 0,44 и для ДМФА с 0,25% LiCl 0,39 [3].

Можно добиться значительного увеличения разрешающей способности ультраконцентрифуги переходом к θ-растворителю [4]. С этой целью 0,1%-ные растворы образцов ПФИА в ДМФА с 0,25% LiCl различной ММ титровали метанолом MeOH с 0,25% LiCl. Значения точек помутнения γ_0 (объемная доля осадителя) откладывали на графике в зависимости от $M^{-0,6}$ [5] (рис. 1). По точке пересечения определена θ-композиция: ДМФА (82%) – MeOH (18%) – 0,25% LiCl.