

УДК 541.64:532.73

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС НАБУХАНИЯ ФТОРПОЛИМЕРОВ

© 2006 г. Р. Г. Макитра*, Р. Й. Мусий**, И. Ю. Евчук**, Е. Я. Пальчикова*

*Институт геологии и геохимии горючих ископаемых Национальной академии наук Украины
79060 Львов, ул. Научная, 3а

**Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко Национальной академии наук Украины
79060 Львов, ул. Научная, 3а

Поступила в редакцию 04.08.2005 г.

Принята в печать 13.03.2006 г.

Известны экспериментальные данные по набуханию саженаполненных фторсодержащих полимеров Viton в ряде растворителей. Однако не найдена количественная связь между физико-химическими характеристиками растворителей и степенью набухания полимеров. Показано, что эту связь можно установить, исходя из принципа линейности свободных энергий посредством линейных уравнений, учитывающих различные характеристики растворителей. Определяющими параметрами являются поляризуемость и основность растворителей, которые влияют на степень набухания полимеров. Это позволяет предположить существование донорно-акцепторного взаимодействия между атомами фтора и донорными растворителями.

Важнейшей эксплуатационной характеристикой, определяющей области применения полимеров, является их устойчивость в различных средах. Как правило, устойчивость характеризуется величиной набухания полимеров. Однако до настоящего времени известные теории поведения полимеров в среде органических растворителей не позволяют достаточно надежно получить взаимосвязь между физико-химическими свойствами среды и степенью набухания различных полимеров. Поэтому большое значение имеют полуэмпирические обобщения. В частности, такие обобщения могут быть интересны для фторполимеров, широко применяемых в качестве термически и химически устойчивых материалов.

Существующие модели набухания полимеров в органических растворителях, основанные на теории регулярных растворов, принимают обычно в качестве характеристик, определяющих степень набухания S , квадрат параметра растворимости Гильдебранда $\delta^2 = (\Delta H_{\text{исп}} - RT)/V_m$ [1–3]. Однако при таком подходе не учитываются возможные химические взаимодействия в системе, а полученные зависимости имеют приближенную “колоколообразную” форму. Это не позволяет

достичь надежного количественного обобщения данных, тем более, что ряд экспериментальных данных вообще не согласуется с такой формой кривой. Введение эмпирических поправок существенно не улучшает положения [4]. Причиной следует считать то, что теория регулярных растворов не принимает во внимание происходящих процессов специфической сольватации. Однако попытки согласования значений степени набухания полимеров S в различных растворителях с одними только параметрами специфической сольватации, например, параметром E_T , предложенным Райхардтом, не привели к успеху – линейная зависимость наблюдается только в пределах рядов близких по строению растворителей [5]. То же относится и к попыткам характеризовать степень набухания углей через донорные и акцепторные числа растворителей [6].

В химии растворов в последние десятилетия господствует мнение, что влияние растворителей на скорость происходящих в них реакций или спектральные характеристики растворенных веществ не могут быть удовлетворительно охарактеризованы только одним параметром так называемой “полярности”, поскольку между субстратом и жидкостью происходят различные специфические и неспецифические взаимодействия.

E-mail: vth@org.lviv.net (Евчук Ирина Юрьевна).

ствия. Их суммарный результат можно определять на основании принципа линейности свободных энергий посредством многопараметрических уравнений [7]. Для описания процессов распределения веществ между двумя фазами, растворимости газов и твердых тел в жидкостях эффективным оказалось следующее пятипараметрическое уравнение:

$$\lg K = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2, \quad (1)$$

где K – константа распределения веществ или мольная доля растворенного вещества; n – показатель преломления жидкости; ϵ – диэлектрическая проницаемость, характеризующая их поляризуюемость и полярность, которые определяют способность к неспецифической сольватации; B – основность по Коппелю–Пальму; E_T – электрофильность по Райхардту. Эти параметры характеризуют возможные специфические (кислотно–основные) взаимодействия, а параметр растворимости δ^2 пропорционален энергии когезии жидкостей и отражает затраты энергии на внедрение посторонних веществ в их структуру.

Такой же подход эффективен при рассмотрении процессов набухания ряда каучуков [8]. Однако в дальнейшем оказалось, что в расчетах целесообразнее использовать не объемные доли растворителя S_V , а количество его молей S_m , абсорбированных 100 г полимера. При этом, поскольку с увеличением размеров молекулы жидкости затрудняется ее проникновение в структуру полимера, предлагается дополнить уравнение (1) шестым членом – мольным объемом растворителя V_m :

$$\lg S_m = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\epsilon) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_m \quad (2)$$

Здесь величина мольного объема V_m определяет способность проникновения органического растворителя в структуру полимера. В то же время сольватационные члены уравнения характеризуют энергетический эффект сольватационных взаимодействий между отдельными группами или атомами данной структуры и внедрившейся молекулой растворителя, содействующий такому про-

никновению. Член a_0 в уравнениях, описывающих кинетические процессы, соответствует их скорости в средах, не способных к сольватации, когда все другие члены уравнения равны нулю; формально это газовая фаза или близкие к ней алифатические углеводороды. В случае процессов набухания, очевидно, a_0 соответствует набуханию полимеров в тех же алканах.

Таким образом удается обобщить данные по набуханию ПЭ, СКЭП [9], а также бутилкаучука и ПБ [10]. Анализ значимости влияния отдельных членов обобщающего уравнения показал, что вследствие химической “нейтральности” ПЭ фактор специфических взаимодействий не влияет на процесс его сольватации. Целесообразной следовало считать проверку пригодности применения уравнения (2) для рассмотрения набухания других полимеров, включая полимеры, содержащие гетероатомы, например фтор.

В работах [11–13] приведены соответствующие данные по максимальному набуханию в ряде растворителей при 25, 44 и 60°C сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом (Viton A-201C); в зависимости от содержания сажи 10, 20 и 30% им присвоены номера 2093, 2094 и 2095. Во всех случаях методика эксперимента одинаковая, в том числе и толщина образцов в форме дисков была постоянной и находилась в пределах 0.21–0.24 см. Эти полимеры отличаются превосходной химической стойкостью в широких пределах температур. Так как в упомянутых работах результаты экспериментов приведены в мас. % поглощенной образцом жидкости S , в связи с высказанными соображениями значения S были пересчитаны в количество молей жидкости, поглощенной 100 г полимера – S_m .

Приведенные экспериментальные данные авторы работ [11–13] не связывают со свойствами растворителей. Поэтому в настоящей работе их обобщили посредством предложенного ранее подхода [8–10].

В табл. 1 приведены значения $\lg S_m$ для Viton A-201C, содержащего 20% сажи (образец 2094). Характеристики растворителей были взяты из обзоров [14, 15]. Методику расчетов и оценку результатов проводили согласно рекомендациям Группы по корреляционному анализу в химии при ИЮПАК [16]. При обобщении данных для 25°C

Таблица 1. Набухание полимеров Viton A201-C (образец 2094) при 25, 44 и 60°C согласно работам [11–13] и значения, рассчитанные по уравнению (4)

Растворитель	Значение $\lg S_m$								
	25°C			44°C			60°C		
	эксперимент	расчет	$\Delta \lg S_m$	эксперимент	расчет	$\Delta \lg S_m$	эксперимент	расчет	$\Delta \lg S_m$
ДМСО	-0.1090	0.0581	0.1672	-0.0747	0.0349	0.1096	-0.0969	-0.0286	0.0683
ДМФА	-0.6253	0.1432	-0.7685	-0.4306	0.0988	0.5294	-0.2984	-0.1012	0.1973
ТГФ	-0.2586	0.2171	-0.0415	0.2368	0.2956	0.0588	0.2117	0.2308	0.0192
1,4-Диоксан	-0.0110	-0.1435	-0.1325	-0.0141	-0.1483	-0.1341	-0.0200	-0.1490	-0.1290
ДМАА	0.2322	0.2569	0.0247	0.2428	0.2282	-0.0146	0.3208	0.2770	-0.0438
Ацетон	0.2916	0.2517	-0.0399	0.2794	0.2554	-0.0240	0.2760	0.2944	0.0184
МЭК	0.2177	0.2304	0.0126	0.2022	0.2324	0.0301	0.1804	0.2827	0.1023
Циклогексанон	0.1186	-0.0016	-0.1202	0.1048	0.0146	-0.0903	0.0860	-0.0987	-0.1847
Ацетонитрил	0.1611	0.2452	0.0842	0.1602	0.1799	0.0197	0.1647	0.0609	-0.1038
Метилацетат	0.2148	0.1559	-0.0590	0.2127	0.1526	-0.0602	0.2011	0.1644	-0.0367
Этилацетат	0.2000	0.1224	-0.0777	0.1514	0.1176	-0.0338	0.1235	0.0561	-0.0674
Пропилацетат	0.1529	0.1493	-0.0036	0.0839	0.1273	0.0435	0.0633	0.0820	0.0187
Бутилацетат	0.0565	0.0829	0.0264	-0.0013	0.0057	0.0070	0.0173	0.0298	0.0471
Изоамилацетат	-0.0114	0.1666	0.1781	-0.0301	0.0568	0.0869	-0.0696	0.0306	0.1002
Метилбензоат	-0.3363	-0.4800	-0.1437	-0.3820	-0.4914	-0.1095	-0.3830	-0.4685	-0.0855
Этилбензоат	-0.3507	-0.4152	-0.0646	-0.4179	-0.4607	-0.0427	-0.4318	-0.5348	-0.1030
Бензол	-0.8633	-0.8658	-0.0025	-0.7747	-0.7908	-0.0162	-0.7235	-0.7053	0.0183
Толуол	-0.9747	-0.7825	0.1925	-0.9031	-0.7334	0.1697	-0.8601	-0.6959	0.1642

по уравнению (2) для всех 18 растворителей получено неудовлетворительно низкое значение коэффициента множественной корреляции $R = 0.907$. После исключения, согласно рекомендациям [16], наиболее отличающихся данных всего для одного растворителя (ДМФА), было достигнуто приемлемое значение $R \geq 0.95$.

$$\begin{aligned} \lg S_m = & 2.048 - (8.77 \pm 1.56)f(n^2) + \\ & + (1.90 \pm 0.83)f(\epsilon) + (2.11 \pm 0.40) \times 10^{-3}B + \\ & + (0.03 \pm 0.03)E_T + (0.011 \pm 0.903) \times 10^{-3}\delta^2 + \\ & + (1.957 \pm 1.609) \times 10^{-3}V_m \end{aligned} \quad (3)$$

с $R = 0.967$ и величиной среднеквадратической ошибки $s = 0.203$. Это уравнение, как и все последующие, адекватно согласно параметру Фишера для данного числа точек при степени достоверности $\alpha = 0.95$.

Низкие значения парных коэффициентов корреляции r величины $\lg S_m$ с отдельными параметрами (максимальное $c f(n^2) = 0.773$ и $c f(\epsilon) = 0.689$) не позволяют получить достоверной оценки значимости вкладов отдельных членов уравнения в величину $\lg S_m$. В соответствии с методикой [16] эту значимость определяли путем их поочередного исключения с последующим определением значений R для полученных уравнений с меньшим числом членов. Таким образом, установлена незначимость параметров δ^2 и E_T , что понятно – наличие в структуре полимера электроотрицательных атомов фтора не допускает возможности его электрофильной сольватации. Зависимость степени набухания полимера Viton от свойств растворителей можно адекватно описать четырехпараметрическим уравнением

$$\begin{aligned} \lg S_m &= 1.168 - (8.86 \pm 0.99)f(n^2) + \\ &+ (0.91 \pm 0.42)f(\epsilon) + (2.07 \pm 0.41) \times 10^{-3}B + \quad (4) \\ &+ (2.86 \pm 1.10) \times 10^{-3}V_m \\ &(R = 0.962, s = \pm 0.105) \end{aligned}$$

Исключение дальнейших параметров либо понижает R за пределы рекомендованного значения 0.95 (без $f(\epsilon)$ величина $R = 0.949$, без V_m значение $R = 0.945$), либо вообще разрушает корреляцию ($f(n^2)$, B). Тем не менее, уравнение, которое учитывает влияние на величину S_m только двух определяющих параметров – поляризуемости растворителей $f(n^2)$ и их способности к нуклеофильной сольватации (основности) B , является адекватным согласно тесту Фишера и характеризует в общих чертах особенности взаимодействия растворителя с фторполимерами:

$$\begin{aligned} \lg S_m &= 1.700 - (8.70 \pm 1.14)f(n^2) + \quad (5) \\ &+ (2.39 \pm 0.41) \times 10^{-3}B \\ &(R = 0.933, s = \pm 0.137) \end{aligned}$$

Таким образом, с увеличением полярности, основности и мольного объема растворителей возрастает их способность проникать в структуру фторполимера, увеличение поляризуемости этому препятствует. Последнее связано, вероятно, с высокой поляризуемостью атомов галогена. Положительное влияние основности растворителя позволяет предполагать возможность специфического взаимодействия между электроотрицательными атомами фтора и электродонорными молекулами, видимо, по типу комплексов с переносом заряда.

В табл. 1 приведены значения $\lg S_m$, рассчитанные по уравнению (4), а также величины расхождений между расчетными и экспериментальными значениями. Как видно, все они либо находятся в пределах коридора ошибок $s = \pm 0.105$, либо превышают ее не более, чем в 1.5–2 раза (ДМСО, диоксан, метилбензоат, толуол). Исключением является ДМФА, не учитывавшийся в расчетах.

Если рассматривать данные по S_m для более высоких температур (44 и 60°C), то в большинстве случаев, особенно для кислородсодержащих n -донорных растворителей, эта величина уменьшается, однако в отдельных случаях наблюдается

ее систематическое увеличение (ДМСО, ароматические углеводороды, ацетонитрил, амиды). Вероятно, это связано с различиями во взаимодействии атомов кислорода или азота с атомами фторполимеров. Поэтому соответствующие уравнения (6)–(9) не являются полными аналогами уравнений (3), (4) для 25°C, хотя во всех случаях сохраняется знак “минус” при поляризуемости, определяющий характер этого свойства, знак “плюс” при основности и относительно низкая значимость параметров δ^2 и E_T .

Набухание при 44°C после исключения ДМФА описывается уравнением

$$\begin{aligned} \lg S_m &= 1.633 - (7.62 \pm 1.28)f(n^2) + \\ &+ (1.42 \pm 0.69)f(\epsilon) + (2.094 \pm 0.325) \times 10^{-3}B + \quad (6) \\ &+ (0.016 \pm 0.027)E_T + (0.333 \pm 0.743) \times 10^{-3}\delta^2 + \\ &+ (0.41 \pm 1.32) \times 10^{-3}V_m \\ &(N = 17, R = 0.975, s = \pm 0.079) \end{aligned}$$

и упрощенными выражениями

$$\begin{aligned} \lg S_m &= 1.247 - (7.70 \pm 0.84)f(n^2) + \quad (7) \\ &+ (0.74 \pm 0.38)f(\epsilon) + (11.888 \pm 0.364) \times 10^{-3}B \\ &(R = 0.964, s = \pm 0.095) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg S_m &= 1.590 - (8.26 \pm 0.88)f(n^2) + \quad (8) \\ &+ (2.330 \pm 0.317) \times 10^{-3}B \\ &(R = 0.955, s = \pm 0.106) \end{aligned}$$

При 60°C возможно обобщение данных для всех растворителей одним уравнением, однако с относительно невысоким коэффициентом корреляции, что затрудняет в дальнейшем анализ значимости отдельных членов уравнения:

$$\begin{aligned} \lg S_m &= 1.246 - (4.75 \pm 1.54)f(n^2) + \\ &+ (0.33 \pm 0.85)f(\epsilon) + (2.174 \pm 0.420) \times 10^{-3}B + \\ &+ (0.043 \pm 0.001)E_T - (2.26 \pm 0.80) \times 10^{-3}\delta^2 + \quad (9) \\ &+ (2.18 \pm 1.61) \times 10^{-3}V_m \\ &(N = 18, R = 0.953, s = \pm 0.103) \end{aligned}$$

Таблица 2. Набухание полимеров Viton A201-C при разной температуре, согласно работам [11–13]

Растворитель	Значение $\lg S_m$		
	25°C	44°C	60°C
ДМСО	-0.0353/-0.0830	0.0306/-0.0783	0.0354/-0.0825
ДМФА	0.2762/0.1075	0.2617/0.1358	0.3345/0.2222
ТГФ	0.3598/0.2109	0.3051/0.1529	0.2914/0.1836
1,4-Диоксан	0.0641/-0.0630	0.0535/-0.0737	0.0488/-0.0830
ДМАА	0.3218/0.1708	0.3318/0.1717	0.3962/0.2519
Ацетон	0.3773/0.2180	0.3612/0.2036	0.3539/0.1909
МЭК	0.3049/0.1559	0.2804/0.1242	0.2622/0.1092
Циклогексанон	0.1917/0.0550	0.1784/0.0318	0.1614/0.0137
Ацетонитрил	0.2299/0.0990	0.2348/0.1048	0.2390/0.1212

Примечание. В числителе – для образца 2093, в знаменателе – для образца 2095.

$$\begin{aligned} \lg S_m = & 1.258 - (5.95 \pm 1.31)f(n^2) + & (10) \\ & + (1.26 \pm 0.51)f(\epsilon) + (2.081 \pm 0.435) \times 10^{-3}B + \\ & + (1.41 \pm 0.50) \times 10^{-3}\delta^2 + (1.56 \pm 1.62) \times 10^{-3}V_m \\ (N = 18, R = 0.948, s = \pm 0.108) \end{aligned}$$

Свойствами, определяющими величину $\lg S_m$, являются те же поляризумость и основность растворителя, однако значение R соответствующего двухпараметрического уравнения также неудовлетворительно низкое:

$$\begin{aligned} \lg S_m = & 1.610 - (8.14 \pm 1.16)f(n^2) + & (11) \\ & + (1.954 \pm 0.402) \times 10^{-3}B \\ (R = 0.912, s = \pm 0.139) \end{aligned}$$

С полученными результатами согласуются обобщения и для двух других фторполимеров Viton-2093 и 2095, содержащих соответственно 10 и 30% сажи [11–13]. Однако, поскольку в этих работах приведены данные по набуханию только в девяти растворителях (не изучали набухание в углеводородах и сложных эфирах), статистическая достоверность полученных уравнений ниже, а также менее четко отражено влияние отдельных членов уравнения. В табл. 2 для них представлены соответствующие значения S_m при 25, 44 и 60°C. Как и для полимера, содержащего 20% сажи (образец 2094), для кетонов, ТГФ и диоксана наблюдается уменьшение набухания с ростом темпера-

туры, для азотсодержащих растворителей и ДМСО – напротив, увеличение. Во всех случаях эти данные могут быть адекватно обобщены, иногда после исключения одного растворителя, шестипараметрическими уравнениями типа (2). Как правило, параметр электрофильности и в указанных уравнениях малозначим. Ниже приведены данные для образца 2093, содержащего 10% сажи из табл. 2: число обобщаемых данных N , R для шестипараметрического уравнения, а также упрощенные уравнения и их R и s . В полученных уравнениях в основном наблюдаются те же знаки при отдельных членах, а также их значимость, что и для образца 2094.

При 25°C

$$\begin{aligned} \lg S_m = & 2.936 - (13.97 \pm 2.14)f(n^2) + & (12) \\ & + (1.14 \pm 0.34)f(\epsilon) + (2.28 \pm 0.43) \times 10^{-3}B - \\ & - (4.24 \pm 130) \times 10^{-2}E_T - (1.19 \pm 0.42) \times 10^{-3}\delta^2 + \\ & + (0.011 \pm 0.002)V_m \\ (N = 9, R = 0.968, s = \pm 0.035) \end{aligned}$$

В данном случае исключение любого из параметров снижает R до значений, ниже 0.95. Однако, как и раньше, наименее значимыми параметрами являются $f(\epsilon)$ и E_T – при их исключении R соответствующих пятипараметрических уравнений становится равным 0.921 или 0.924, а исключение

обоих параметров приводит к четырехпараметрическому уравнению

$$\begin{aligned} \lg S_m = & 1.698 - (12.78 \pm 2.38)f(n^2) + \\ & +(2.26 \pm 0.57) \times 10^{-3}B + (0.49 \pm 0.35) \times 10^{-3}\delta^2 + \\ & +(0.109 \pm 0.003)V_m \quad (13) \\ (N = 9, R = 0.917, s = \pm 0.055) \end{aligned}$$

Дальнейшее исключение любого из членов этих уравнений понижает R до значений, меньше 0.9, причем наиболее значимыми являются параметры $f(n^2)$ и B .

При 44°C

$$\begin{aligned} \lg S_m = & 1.975 - (11.12 \pm 2.02)f(n^2) + \\ & +(0.82 \pm 0.32)f(\epsilon) + (1.94 \pm 0.41) \times 10^{-3}B - \\ & -(2.18 \pm 1.23) \times 10^{-2}E_T + (0.759 \pm 0.394) \times 10^{-3}\delta^2 + \\ & +(8.56 \pm 2.29)V_m \quad (14) \\ (N = 9, R = 0.960, s = \pm 0.033) \end{aligned}$$

И в этом случае исключение любого из параметров приводит к значению $R < 0.95$. Наименее значимый параметр E_T , после его исключения пятипараметрическое уравнение характеризуется значением $R = 0.944$:

$$\begin{aligned} \lg S_m = & 149 - (11.84 \pm 1.90)f(n^2) + \\ & +(2.16 \pm 0.46) \times 10^{-3}B - (0.61 \pm 0.28) \times 10^{-3}\delta^2 + \\ & +(1.01 \pm 0.24)V_m \quad (15) \\ (N = 9, R = 0.926, s = \pm 0.044) \end{aligned}$$

Как и в предыдущем случае, дальнейшее упрощение уравнения приводит к выражениям с $R < 0.9$.

При 60°C для девяти растворителей $R = 0.943$, но после исключения данных для ацетона достигается высокая степень корреляции. Кстати, и в двух предыдущих случаях наиболее отклоняются от получаемых уравнений данные для ацетона:

$$\begin{aligned} \lg S_m = & 2.659 - (17.71 \pm 0.29)f(n^2) + \\ & +(0.57 \pm 0.04)f(\epsilon) + (3.29 \pm 0.06) \times 10^{-3}B - \\ & -(3.84 \pm 0.18) \times 10^{-2}E_T + (2.29 \pm 0.06) \times 10^{-3}\delta^2 + \\ & +(1.707 \pm 0.034)V_m \quad (16) \\ (N = 9, R = 0.999, s = \pm 0.004) \end{aligned}$$

При исключении $f(\epsilon)$ $R = 0.985$, $E_T - R = 0.958$, других членов уравнения – $R < 0.9$.

$$\begin{aligned} \lg S_m = & 1.304 - (13.97 \pm 1.62)f(n^2) + \\ & +(2.77 \pm 0.39) \times 10^{-3}B + (1.15 \pm 0.24)\delta^2 + \\ & +(1.380 \pm 0.211) \times 10^{-2}V_m \quad (17) \\ (N = 9, R = 0.957, s = \pm 0.038) \end{aligned}$$

Аналогичные обобщения были получены для образца 2095, содержащего 30% сажи, с $R = 0.977$ для 25°C, 0.955 для 44°C и 0.955 для 60°C, с относительно низкой значимостью параметров δ^2 и E_T , однако исключение даже одного из них приводит к уравнениям с $R < 0.95$.

В работах [12, 13] изучали также процесс последовательных абсорбции–десорбции–повторной абсорбции жидкостей полимерами. С этой целью после полного прекращения поглощения растворителя, что наступало спустя 48 ч, и 3–4 суток выдержки набухший при 25°C образец вакуумировали до прекращения потери массы. Оказалось, что часть поглощенной жидкости устойчиво связана полимером и не удаляется при этой процедуре. Поскольку данная особенность поведения представляет определенный интерес, соответствующие данные по количеству удерживаемой жидкости S_D в мол. % были подвергнуты обобщению посредством уравнения (2). Было получено следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \lg S_D = & 2.400 - (8.70 \pm 0.72)f(n^2) + \\ & +(1.25 \pm 0.11)f(\epsilon) + (1.06 \pm 0.15) \times 10^{-3}B - \\ & -(4.15 \pm 0.44) \times 10^{-2}E_T + (0.59 \pm 0.14) \times 10^{-3}\delta^2 + \\ & +(0.20 \pm 0.08)V_m \quad (18) \\ (R = 0.996, s = \pm 0.012) \end{aligned}$$

Как видно, знаки при отдельных членах уравнения те же, что и в описывающем набухание уравнении (3). Однако большинство членов уравнения (18) малозначимы – при исключении любого из них (кроме $f(n^2)$) величина R понижается до значения 0.93–0.98.

Аналогичные выражения были получены для двух других образцов. Однако в противоположность уравнениям, описывающим процесс абсорбции, член, характеризующий основность B ,

обладает здесь меньшей значимостью по сравнению с электрофильтностью E_T .

Таким образом, применение многопараметрических уравнений типа (2) позволяет не только получить выражение, адекватно связывающее количество поглощенной фторполимерами жидкости (величину набухания) с их физико-химическими характеристиками, но и определить характер происходящих при этом процессов. В частности, следует отметить, что в исследуемых системах происходит специфическое взаимодействие между атомами фтора полимеров и электронодонорными группами растворителей, вероятно, с образованием комплексов с переносом заряда, на что указывает знак “плюс” при параметре основности. В то же время на степень набухания практически не влияет полярность растворителей и их способность к электрофильтрной сольватации, что согласуется с наличием в изученных полимерах электронегативных атомов фтора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hildebrand J., Scott R.L. // Solubility of Nonelectrolytes. New York: Reinhold Publ., 1950.
2. Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. № 6. P. 453.
3. Bristow G.M., Watson W.F. // Trans. Faraday Soc. 1958. V. 54. № 11. P. 1731.
4. Некрасова Т.Н., Эскин В.Е. // Высокомолекул. соед. А. 1973. Т. 15. № 11. С. 2429.
5. Jonquieres A., Roizard D., Lochon P. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 54. № 11. P. 1673.
6. Szeliga J., Marzec A. // Fuel. 1983. V. 62. № 10. P. 1229.
7. Koppel I.A., Palm V.A. // Advances in Linear Free Energy Relationships / Ed. by Chapman N.B., Shorter J. London; New York: Plenum Press, 1973. P. 203.
8. Макитра Р.Г., Пириг Я.М., Васютин Я.М., Мідяна Г.Г. // Укр. хім. журн. 1999. Т. 65. № 7. С. 64.
9. Makittra R., Pyrig J., Zagladko E., Turovsky A., Zai-kov G. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. P. 3133.
10. Макитра Р.Г., Загладько О.А., Турівський А.А., Заїков Г.Е. // Журн. прикл. хімии. 2004. Т. 77. № 2. С. 324.
11. Aminabhavi T.M., Harlapur S.F., Aralaguppi M.I. // J. Appl. Polym. Soc. 1997. V. 66. № 4. P. 717.
12. Aminabhavi T.M., Harlapur S.F. // J. Appl. Polym. Soc. 1997. V. 65. № 4. P. 635.
13. Aminabhavi T.M., Harlapur S.F. // J. Appl. Polym. Soc. 1998. V. 68. № 5. P. 815.
14. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Кивелюк Р.Б. // М., 1986. 34 с. – Деп. в ВИНТИ 26.03. № 628-B56.
15. Abboud J.L.M., Notario R. // Pure Appl. Chem. 1999. V. 71. № 4. P. 645.
16. Recommendations for Reporting the Results of Correlation Analysis in Chemistry // Quant. Struct.–Act. Relat. 1985. V. 4. № 1. P. 29.

Influence of Physicochemical Properties of Solvents on Swelling Behavior of Fluoropolymers

R. G. Makitra^a, R. I. Musii^b, I. Yu. Evchuk^b, and E. Ya. Pal'chikova^a

^a Institute of Geology and Geochemistry of Fossil Fuels, National Academy of Sciences of Ukraine,
Nauchnaya ul. 3a, Lviv, 79060 Ukraine

^b Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels, Litvinenko Institute of Physicoorganic and Coal Chemistry,
National Academy of Sciences of Ukraine,
Nauchnaya ul 3a, Lviv 79060 Ukraine

Abstract—The experimental data are available on the swelling of carbon black-filled fluorine-containing polymers (Viton) in a number of solvents. However, the quantitative relation between the physicochemical parameters of the solvents and the degree of swelling of the polymers is still unclear. It has been shown that this relation may be determined in terms of the linear free energy concept by solving linear equations with due regard for various characteristics of solvents. The polarizability and basicity of solvents are factors governing the degree of polymer swelling. This fact makes it possible to assume the existence of donor–acceptor interaction between fluorine atoms and donor solvents.