

УДК 678.014 + 541.12.0382 + 311.16

## Рассмотрение набухания натурального каучука в органических растворителях на основании принципа линейности свободных энергий

Р. Г. Макитра<sup>1</sup>, Г. Г. Мидяна<sup>1</sup>, Е. Я. Пальчикова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

За, ул. Научная, Львов, 79060, Украина

<sup>2</sup>Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины

За, ул. Научная, Львов, 79060, Украина

*Набухание полимеров в растворителях является сложным процессом, зависящим от их различных свойств. Поэтому степень набухания не может быть однозначно определена посредством одного какого-либо физико-химического свойства растворителя. Адекватную связь между степенью набухания и свойствами растворителей можно получить только при условии учета всех действующих факторов посредством линейных многопараметровых уравнений.*

**Ключевые слова:** набухание, натуральный каучук, корреляционный анализ, влияние растворителей.

Проблема взаимодействия полимеров с органическими растворителями имеет значительное как теоретическое, так и прикладное значение. Достаточно упомянуть такие аспекты как устойчивость полимеров в различных средах, подбор мягчителей для резин и пластмасс и др.; также процессы сжижения или экстракции природных полимеров – углей включают в качестве первой стадии их набухание. Поэтому уже с первых десятилетий прошлого века появляются многочисленные исследования, посвященные установлению количественных зависимостей между физико-химическими характеристиками растворителей и степенью набухания в них полимеров  $S$  (swelling). Обычно эту величину приводят в % увеличения объема набухшего образца полимера или, что более приемлемо, в мл или г жидкости, абсорбированной единицей объема или веса полимера.

Исторически первыми следует считать попытки рассматривать  $S$ , как функцию полярности (диэлектрической проницаемости) растворителей, однако ни линейное соотношение, ни более сложная формула Оствальда [1]:

$$S^{1/2} \cdot \epsilon^n = \text{const}, \text{ где } n=2-3, \quad (1)$$

не дали приемлемых результатов. Уайтби (Whitby) с сотрудниками, исследовавшие набухание натурального и вулканизированного каучуков в более чем 100 растворителях, высказали мнение, что фактором, определяющим степень набухания, является «химическое сродство» растворителя и углеводов каучука [2]. Также Ростлер с соавторами [3] пришли к выводу,

что вследствие сложности процессов, происходящих при набухании, попытки обобщения данных простыми математическими формулами невозможны – в лучшем случае они будут пригодными только в пределах групп близких по строению растворителей [3]. В частности, они установили отсутствие надежной корреляции значений  $S$  (в % по отношению к исходному объему образца полимера) с молекулярной массой, показателем преломления света или анилиновой точкой растворителей. Подобно Саломон и Ван Амеронген, изучавшие влияние на степень набухания каучуков изменения структуры растворителей или введение в них заместителей, указывают на отсутствие четких зависимостей – определенные полуквантитативные выводы можно делать только в пределах гомологических рядов [4].

Начиная с 40-х годов XX ст. в преобладающем числе работ по набуханию сшитых полимеров этот процесс рассматривается на основании модели Флори-Ренера, основанной на теории регулярных растворов [5]. Разработке этой модели посвящены многочисленные исследования; здесь укажем только, что поскольку в первоначальной модели не учитываются возможные сольватационные процессы, то для приближения расчетных результатов к экспериментальным данным необходимым было дополнение первичной формулы, учитывающей изменение свободной энергии системы через мольные доли и мольные объемы компонентов, поправочными коэффициентами, например  $\chi$  («хи»), для учета этих взаимодействий

[6–14]. Тем не менее получаемые результаты являются только приближительными: при общеупотребляемом построении соотношения  $S$  (в % или мл) от параметра растворимости Гильдебранда  $\delta = [(\Delta H_{\text{исп}} - RT)/V_{\text{мол}}]^{1/2}$  обобщающая кривая не только имеет колоколообразную, параболическую форму, что не позволяет точное определение других значений  $S$ , но и ряд экспериментальных точек, особенно для полярных растворителей, могут от нее существенно отклоняться.

Не привели также к успеху попытки установления связи между  $\lg S$  и мольным объемом растворителей ( $V_{\text{м}}$ ). Хотя вполне логичным можно считать предположение, что чем больше размеры молекулы, тем более затруднительным будет ее проникновение в структуру полимера, однако в соответствующей работе Аминабхави наличие линейной зависимости, и то с рядом отклонений, установлено только в пределах отдельных групп гомологов –  $n$ -алканов или сложных эфиров [15]. Подобная пропорциональность между  $\lg S$  и  $V_{\text{м}}$  в пределах гомологических рядов органических жидкостей (спиртов, алкиламинов,  $n$ -алкиланилинов) была подтверждена нами при рассмотрении особенностей набухания природных полимеров – каменных углей [16].

Ввиду того, что в модели Флори-Хаггинса не учтены эффекты специфической сольватации, а макромолекулы полимеров содержат двойные связи или другие группы, способные к таким взаимодействиям, можно было предполагать возможное их влияние на  $S$ . Проведенное в работе [17] изучение влияния параметра электрофильности растворителей по Райхардту ( $E_{\text{r}}$ ) [18] на  $S_{\text{м}}$  (количество миллимолей растворителя, абсорбированных 1 г полимера) показало наличие линейности только в пределах однотипных жидкостей – спиртов, кетонов, ароматических углеводородов и др. Аналогично малоуспешной оказалась попытка обобщения данных по набуханию силезских углей посредством донорных (DN) или акцепторных (AN) чисел Гутмана [19].

Очевидно, что процесс набухания полимеров определяется не одним каким-либо фактором, а зависит как от степени физического проникновения молекул жидкости в трехмерную структуру полимера, так и от последующего сольватационного взаимодействия компонентов системы. Тем самым общий энергетический эффект процесса и, соответственно, количество адсорбированной жидкости, будут, согласно [20], определяться суммой энергетических эффектов отдельных происходящих взаимонезависимых процессов:

$$\Delta G = \Sigma \Delta g_i \quad (2)$$

Согласно принципу линейности свободных энергий, подобные зависимости описываются линейными многопараметровыми уравнениями. Такой подход был с успехом применен в работах Коппеля и Пальма [21] для обобщения данных по влиянию жидкой

среды на кинетические и спектральные процессы. Предложенное авторами уравнение (3) учитывает влияние специфической и неспецифической сольватации субстрата:

$$\lg k \text{ (или } \Delta v) = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\epsilon) + a_3 B + a_4 E_{\text{r}} \quad (3)$$

В уравнении  $k$  – константа скорости реакции,  $n$  и  $\epsilon$  – показатель преломления света и диэлектрическая проницаемость жидкости, определяющие ее полярность и полярность и, соответственно, способность к неспецифическим взаимодействиям, а основность по Пальму ( $B$ ) [21] и электрофильность по Райхардту ( $E_{\text{r}}$ ) [18] характеризуют способность к специфическим (кислотно-основным) взаимодействиям.

Нами в последующем было показано, что при условии дополнения уравнения (3) членами, учитывающими энергию когезии растворителей, пропорциональную квадрату параметра растворимости Гильдебранда ( $\delta^2$ ), и их мольного объема ( $V_{\text{м}}$ ) шестипараметровое уравнение (4) может быть с успехом применено для обобщения данных по влиянию свойств растворителей на фазовые равновесия: растворимостей газов и твердых тел, распределения веществ между двумя фазами и др. [22]:

$$\lg Y = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\epsilon) + a_3 B + a_4 E_{\text{r}} + a_5 \delta^2 + a_6 V_{\text{м}} \quad (4)$$

где  $Y$  – характеризующая величина – растворимости, константы распределения и др. Поэтому целесообразной была попытка применения уравнения (4) для обобщения данных по влиянию свойств растворителей на равновесное набухание в них полимеров. Однако, поскольку процесс рассматривается с точки зрения термодинамики, то величину  $S$ , приводимую в большинстве работ в весовых ( $S_{\text{г}}$ ) или объемных ( $S_{\text{л}}$ ) долях абсорбированного растворителя, целесообразно было перевести в количество молей жидкости, абсорбированных единицей веса или объема полимера ( $S_{\text{м}}$ ). Проверочные расчеты показали преимущество такого подхода.

Методика расчетов проводилась согласно рекомендациям Группы по корреляционному анализу в химии при ИЮПАК [23]. Необходимые характеристики растворителей брали из обзоров [24, 25].

Для рассмотрения были взяты данные из работы [20] по набуханию вулканизированного натурального каучука (Hevea) в 12 растворителях при комнатной температуре (25 °С). Процесс набухания изучали в закрытых емкостях с образцами весом 0,1 г. Каждые 2–3 дня образцы осушали фильтровальной бумагой и взвешивали; равновесие достигалось спустя 5 дней. Соответствующие значения  $S_{\text{г}}$  в г/г, а также рассчитанные на их основании  $S_{\text{м}}$ , моль/100г каучука приведены в табл. 1.

При обобщении всех данных из таблицы было получено шестипараметровое уравнение с неудовлетворительно низким значением множественного коэффициента корреляции ( $R$ ), равного 0,8942. Однако после исключения из рассмотрения, согласно методике [23],

Таблица 1. Степень набухания природного каучука ( $S_g$  и  $S_m$ ) по данным [26]

Растворитель	$S_g$ , г/г	$S_m$ , моль/100 г	$\lg S_m$		
			экспер.	расчет.	$\Delta \lg S_m$
<i>n</i> - Гексан	2,15	1,703	0,2312	0,2531	0,0219
<i>n</i> - Гептан	2,27	1,603	0,2049	0,2526	0,0477
<i>n</i> - Октан	3,20	2,037	0,3090	0,2451	-0,0639
Циклогексан	4,05	3,877	0,5885	0,5962	0,0077
$CCl_4$	5,62	6,026	0,7800	0,7346	-0,0454
<i>n</i> - Ксилол	5,57	4,687	0,6709	0,6617	-0,0092
Этилбензол	5,02	4,225	0,6258	0,6416	0,0158
Толуол	4,59	4,466	0,6499	0,7066	0,0567
Бензол	4,13	4,806	0,6818	0,6618	-0,0200
Хлороформ	5,71	7,409	0,8698	0,8684	-0,0014
Нитробензол	1,06*	1,094*	0,0390	1,6565	1,6175
Диоксан	1,64	1,990	0,2989	0,2889	-0,0100

\* Данные, исключенные из расчета.

наиболее отклоняющихся данных для всего одного растворителя – нитробензола было получено уравнение (5) с высокой степенью корреляции:

$$\lg S_m = 1,4893 + (3,6362 \pm 0,7531)f(n^2) + (6,2444 \pm 1,1130)f(\varepsilon) - (0,0010 \pm 0,0005)B - (0,1169 \pm 0,0232)E_T + (0,0025 \pm 0,0010)\mathcal{E} - (0,0016 \pm 0,0009)V_m \quad (5)$$

с  $R = 0,9927$  и значением среднеквадратичной ошибки  $s = \pm 0,0281$ . Однако относительно низкие значения парных коэффициентов корреляции  $r$  между  $\lg S_m$  и отдельными членами уравнения (максимальные с  $f(n^2)$  0,777 и  $f(\varepsilon)$  0,699) не дают возможности определить значимость влияния на процесс набухания отдельных факторов; а относительно большие стандартные отклонения при ряде коэффициентов указывают на возможную незначимость отдельных членов уравнения. Поэтому, в соответствии с методикой [23], было проведено поочередное исключение из рассмотрения отдельных членов уравнения (5) с постоянным определением  $R$  уравнений с меньшим числом членов; если снижение величины  $R$  было несущественно, исключенный член можно было считать незначимым. Таким образом, установлено, что факторы основности и плотности энергии когезии практически не влияют на величину  $\lg S_m$ , т. е. на процесс набухания – полученное после их исключения четырехпараметровое уравнение (6) также характеризуется высокой степенью корреляции:

$$\lg S_m = 1,7191 + (5,2172 \pm 0,5324)f(n^2) + (6,7215 \pm 0,6206)f(\mu) - (0,1117 \pm 0,0129)E_T - (0,0034 \pm 0,0007)V_m, \quad (6)$$

где:  $R = 0,9880$ ;  $s = \pm 0,0361$ .

Однако дальнейшее исключение любого из членов уравнения (6) либо разрушает корреляцию ( $R < 0,9$ ), либо приводит к ее существенному снижению – для трехпараметрового уравнения  $\lg S_m = f(n^2, \varepsilon, E_T)$   $R = 0,9561$ . Величины  $\lg S_m$ , рассчитанные по уравнению (6), приведены в табл. 1. Как видно, расхождения между экспериментальными и расчетными значениями в большинстве случаев укладываются в коридор ошибок  $s = \pm 0,036$  и не превышают величины

$\pm 2s$  (*n*-октан, толуол).

Рассмотрение уравнений (5) и (6) позволяет сделать вывод о том, что фактором, максимально влияющим на степень набухания каучука в растворителях, является их мольный объем; в соответствии с высказанными выше соображениями, увеличение молекулярной массы растворителей, и, соответственно, их  $V_m$ , снижает величину  $S_m$ . В то же время увеличение способности растворителей к неспецифическим взаимодействиям, определяющиеся их полярностью и полярностью, благоприятствуют проникновению в структуру каучука. Основность растворителей  $B$ , определяемая наличием в их структуре избытка  $\pi$ -электронов, снижает способность к проникновению вероятно вследствие одновременного наличия в структуре каучука  $\pi$ -электронов двойных связей, однако этот фактор малозначим. Снижение способности к набуханию происходит также с увеличением электрофильности растворителей  $E_T$ .

Недостатком проведенного анализа является однотипность изученных в [26] растворителей – из 11 обобщенных сред 8 являются углеводородами. В этом отношении более интересна работа [4], в которой изучены растворители различных классов (табл. 2). В работе весовым методом изучали набухание при температуре 25 °С тонких образцов натурального вулканизированного каучука и шести синтетических каучуков. Равновесие достигалось меньше чем через 24 ч. Авторы интересовало влияние на степень набухания (в %) изменений в углеводородной структуре растворителей или введение в них заместителей, однако сделанные в работе выводы имеют только качественный характер – попытка обобщения всех наличных данных в работе не приведена.

Здесь необходимо отметить, что определенные расхождения в значениях  $S_g$  и  $S_m$  для одних и тех же растворителей, наблюдаемые в работах [26, 4] (а также последующих), обусловлены различиями в составе и размерах исследуемых образцов вулканизированного

Таблица 2. Степень набухания природного каучука по данным [4]

Растворитель	$S_g$ , % вес.	$S_m$ , моль/100 г	$\lg S_m$		
			экспер.	расчет.	$\Delta \lg S_m$
n-Декан	70	1,628	0,2117	0,2426	0,0309
Тетралин	82	3,404	0,5320	0,4852	-0,0468
Декалин	80	2,894	0,4615	0,4319	-0,0296
Бензол	78	4,545	0,6575	0,6805	0,0230
Толуол	79	4,083	0,6110	0,5871	-0,0239
Хлороформ	88	3,794	0,5791	0,5747	-0,0044
CCl <sub>4</sub>	90	5,852	0,7697	0,7533	-0,0164
Дихлорэтан	71	2,472	0,3930	0,4453	0,0523
Диэтиловый эфир	60	2,024	0,3062	0,3846	0,0784
3-Пентанол	55	1,452	0,1620	0,2648	0,1028
2-Гексанол	55	1,248	0,0962	0,1116	0,0154
Циклопентанол	64	2,117	0,3257	0,3183	-0,0074
Циклогексанол	70	2,385	0,3775	0,2074	-0,1701
Пиридин	52	1,365	0,1351	0,1047	-0,0304
Хинолин	50	0,774	0,1113	0,0874	-0,0239
Пиперидин	77*	3,920*	0,5933	-0,0236	-0,6169

\* Данные, исключенные из расчета.

каучука.

Обобщение данных табл. 2 посредством уравнения (4) приводит к шестипараметровому уравнению с нежелательно низким значением  $R = 0,9009$ ; однако исключение из расчетов наиболее отклоняющихся данных для всего одного растворителя – пиперидина позволяет получить уравнение (7) с приемлемым значением  $R = 0,9763$ :

$$\lg S_m = 2,7798 - (0,3308 \pm 1,2439)f(n^2) + (0,2138 \pm 0,7977)f(\epsilon) - (0,0010 \pm 0,0002)B - (0,0519 \pm 0,0170)E_T + (0,0008 \pm 0,0006)\delta^2 - (0,0057 \pm 0,0006)V_m \quad (7)$$

с  $s = \pm 0,0522$  и максимальным парным коэффициентом корреляции с основностью  $B r = 0,7615$ . Подобно предыдущему случаю факторы специфической сольватации и мольного объема  $V_m$  снижают величину  $S_m$ , а полярность растворителей ее повышает. Однако, в отличие от уравнения (5), здесь значимыми оказываются члены с  $B$  и  $E_T$ , а незначимыми  $f(n^2)$  и  $f(\epsilon)$ :

$$\lg S_m = 2,5527 - (0,0009 \pm 0,0001)B - (0,0385 \pm 0,0068)E_T - (0,0057 \pm 0,0007)V_m \quad (8)$$

где:  $R = 0,9653$ ;  $s \pm 0,0630$ .

Такое различие вызвано, вероятно, различиями в характере изученных сред – в работе [4] преобладают содержащие неподделенные пары  $\pi$ -электронов кетоны и амины.

В табл. 2 приведено сравнение экспериментальных и расчетных (по уравнению (8)) значений  $\lg S_m$ . Как и в предыдущем случае, большинство расхождений находится в пределах  $s \pm 0,0630$ , за исключением не учитывавшегося в расчетах пиперидина, а также диэтилового эфира и циклопентанона, для которых  $S < \Delta \lg S_m < 2 S$ .

Эффективным оказалось применение уравнения (4) также для обобщения данных работы [3], в которой

изучено набухание каучука smoked sheet в около 60 растворителях. Испытуемые образцы содержали на 100 частей каучука 45 частей сажи, 5 % окиси цинка, 5 частей сосновой смолы, 2 части серы и стабилизаторы. Степень набухания спустя 24 ч определяли волюмометрически при температуре 25 °С. Размер образцов 4,5x2,0x0,2 см. Авторы качественно изучали влияние на величину набухания ( $S_m$ ) структуры растворителей, их показателей преломления и анилиновой точки. Величины  $S_g$ , приводимые в работе [3], были пересчитаны в  $S_m$  – количество молей растворителей, абсорбируемых образцом.

Так как не для всех изучаемых в работе [3] растворителей известны все необходимые характеристики [24, 25], в табл. 3 приведены данные только для 37 сред. Их обобщение посредством уравнения (4) приводит к выражению с  $R=0,8832$ . После исключения из расчетов анилина и бензилового спирта, которые вообще не абсорбируются образцами каучука (т. е.  $S_g$  и  $S_m = 0$ ), а также наиболее отклоняющихся данных для хлороформа и ацетона получено адекватное уравнение:

$$\lg S_m = 1,9896 + (3,9385 \pm 0,9755)f(n^2) + (2,0553 \pm 0,4474)f(\epsilon) - (0,0004 \pm 0,0002)B - (0,0762 \pm 0,0104)E_T - (0,0006 \pm 0,0007)\delta^2 - (0,0052 \pm 0,0007)V_m \quad (9)$$

где:  $R = 0,9688$ ;  $s \pm 0,0828$ .

Необходимо указать, что знаки при всех членах уравнения такие же члены, как и в предыдущих случаях, т. е. факторы неспецифической сольватации благоприятствуют проникновению растворителей в структуру полимера, а их способность к специфической сольватации и увеличение мольного объема противодействуют этому процессу.

После исключения, согласно с методикой [23], малозначимых членов, было получено также адекватное

Таблица 3. Набухание каучука по данным работы [3] в % по отношению к исходному образцу ( $S_v$ ) и в молях поглощенного растворителя ( $S_m$ )

Растворитель	$S_v$	$S_m$	$\lg S_m$		
			экспер.	расчет.	$\Delta \lg S_m$
Гексан	130	0,996	-0,0017	0,1136	0,1153
Гептан	140	0,956	-0,0195	0,0452	0,0647
Октан	145	0,891	-0,0491	-0,0225	0,0266
Изооктан	125	0,757	-0,1209	0,0154	0,1363
Циклогексан	210	1,940	0,2953	0,3449	0,0496
Метилциклогексан	195	1,528	0,1841	0,2491	0,0649
Циклогексен	240	2,362	0,3733	0,3304	-0,0429
Декалин	245	1,595	0,2028	0,1204	-0,0824
Бензол	200	2,251	0,3524	0,3287	-0,0237
Толуол	220	2,070	0,3160	0,2761	-0,0399
<i>m</i> -Ксилол	235	1,911	0,2813	0,2318	-0,0495
Мезитилен	240	1,727	0,2373	0,1652	-0,0721
Этилбензол	210	1,715	0,2343	0,1772	-0,0571
Кумол	220	1,577	0,1978	0,0882	-0,1096
Тетралин	245	1,798	0,2548	0,2505	-0,0043
1-Метилнафталин	185	1,333	0,1248	0,2124	0,0876
Хлороформ	310	3,889	0,5898	0,0841	-0,5057
$CCl_4$	300	3,111	0,4929	0,3821	-0,1108
Дихлорэтан	125	1,559	0,1928	-0,0334	-0,2262
Хлорбензол	235	2,308	0,3632	0,2406	-0,1226
Стирол	215	1,863	0,2702	0,2336	-0,0366
<i>n</i> -Гексанол	15	0,120	-0,9208	-0,8428	0,0780
<i>n</i> -Октанол	15	0,095	-1,0223	-0,9762	0,0461
Бензиловый спирт	0	0	-	-	-
Диэтиловый эфир	125	1,204	0,0806	0,1598	0,0792
Дибутиловый эфир	170	1,005	0,0022	-0,0787	-0,0809
Ацетон	20	0,273	-0,5638	-0,1138	0,4500
2-Бутанон	60	0,670	-0,1739	-0,1052	0,0687
2-Гексанон	90	0,686	-0,1637	-0,1743	-0,0106
Циклогексанон	135	1,303	0,1149	0,0465	-0,0684
Этилацетат	85	0,864	-0,0635	-0,0082	0,0553
Бутилацетат	115	0,873	-0,0590	-0,2159	-0,1569
Пиридин	90	1,117	0,0481	0,1813	0,1332
$\alpha$ -Пиколин	150	1,532	0,1853	0,2261	0,0408
Хинолин	135	1,142	0,0577	0,1819	0,1242
Анилин	0	0	-	-	-
Сероуглерод	300	4,979	0,6971	0,8207	0,1236

уравнение (10) с теми же значимыми членами, что и в предыдущих случаях:

$$\lg S_m = 2,3181 + (2,9352 \pm 0,4671)f(n^2) + (1,2891 \pm 0,3401)f(\epsilon) - (0,0777 \pm 0,0077)E_T - (0,0054 \pm 0,0007)V_m, \quad (10)$$

где:  $R = 0,9610$ ;  $s \pm 0,0924$ .

В табл. 3 приведены значения  $\lg S_m$ , рассчитанные по уравнению (10), и проведено их сравнение с экспериментальными данными. Кроме исключенных растворителей, отклонения в преобладающем большинстве случаев не превышали  $\pm s = 0,0924$ , и только для нескольких растворителей (циклогексан, хлорбензол, бутилацетат, пиридин, хинолин, сероуглерод) находятся в пределах 0,12–0,15, т. е. не превышают  $\pm 2s$ .

Дальнейшее исключение отдельных членов приводит к трехпараметровым уравнениям с  $R 0,83–0,91$ . Относительно наименее значимо влияние параметра полярности – его исключение приводит к уравнению (11) с  $R < 0,95$ , однако также адекватному согласно критерию Фишера:

$$\lg S_m = 2,0672 + (2,7251 \pm 0,5359)f(n^2) - (0,0551 \pm 0,0041)E_T - (0,0063 \pm 0,0007)V_m, \quad (11)$$

где:  $R = 0,9474$ ;  $s \pm 0,1070$ .

Также и другие данные, приводимые в работе [3], а именно по набуханию при температуре 60 °С или более толстых образцов могут быть адекватно обобщены посредством подобных уравнений.

Проведенные расчеты позволяют сделать вывод о

том, что набухание натурального каучука является сложным процессом, величина которого не может быть количественно определена одним каким-либо свойством растворителя. Адекватное обобщение может быть осуществлено только посредством совместного учета нескольких факторов на основании принципа

линейности свободных энергий. Наиболее значимым является влияние мольного объема жидкостей, с увеличением которого (и, соответственно, их мольной массы) снижается способность к их проникновению в структуру полимера.

## Литература

1. Ostwald W. // *Koll. Zeitschr.* - 1923. - Bd. 11. - S. 100-112.
2. Whitby J.S., Evans A.V., Pasternack D.S. // *Trans. Faraday Soc.*-1942.-38.- P. 269-275.
3. Rostler F.S., Rostler K.S., Morrison K.E., White R.M. // *Rubber Age.*- 1946. - **59**, № 3.- P. 299-309.
4. Salomon G., Van Amerongen G.J. // *J. Polymer Sci.*- 1947. - **2**, № 4. - P. 355-370.
5. Flory P.J., Rehner J. // *J. Chem. Phys.* - 1943. - **11**, № 11.- P. 521-526.
6. Gee J. // *Trans. Faraday Soc.* - 1946. - 42 B. - P. 33-44.
7. Richards R.B. // *Trans. Faraday Soc.* - 1946. - **42**, № 1. - P. 20-28.
8. Errede L.A. // *Macromolecules.*-1986. - **19**, № 6. - P. 1522-1525.
9. Munster A. // *Kolloid Zeitschr.* - 1951. - 120. - S. 141-156.
10. Bristow J.M., Watson W.F. // *Trans. Faraday Soc.* - 1958. - **54**, № 14. - P. 1731-1749.
11. Huggins M.L. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1964. - **86**, № 17. - P. 3535-3540.
12. Broutelles R., Opigez D. // *Rev. gen. Caoutch.* - 1975. - **52**, № 4. - P. 264-268.
13. Мизеровский Л.К., Лыткина Н.И., Вансецкая Л.Н. // *Изв. вуз. - Химия и хим. техн.* - 1987. - **30**, № 10. - С. 76-80.
14. Mc Kenna G.B., Flynn K.M., Yihong Chen // *Polymer.* - 1990. - **31**, № 10. - P. 1937-1945.
15. Aminabhavi P.M., Harogoppad S.B., Kinnarar R.S., Balundgi R.V. // *IMS - Rew. Macromol. Chem. Phys.* - 1991. - **C31**, № 4. - P. 433-498.
16. Макитра Р.Г., Брык Д.В. // *Химия твердого топлива.* - 2010. - № 3. - С. 26-30.
17. Jonquieres A., Roizard D., Lochon P. // *J. Appl. Polymer Sci.* - 1994. - **54**, № 11. - P. 1673-1684.
18. Reichardt C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, III Ed. Weinheim: Wiley VCH. 2003. - 630 p.
19. Szeliga J., Marzec A. // *Fuel.* - 1983. - **62**, № 10. - P.1229-1231.
20. Mayer U. // *Monatsh. Chemie.* - 1978. - **109**, № 2. - S.421-433.
21. Koppel I.A., Palm V.A. // *The influence of the Solvent on organic reactivity.* In.: *Advances in Linear Free Energy Relationships.* Eds. N.B. Chapman and J. Shorter. - London: Plenum Press. - 1972. - P. 202-284.
22. Makitra R.G., Turovskiy A.A., Zaikov G.E. *Correlation Analysis in Chemistry of Solutions.* VSP - Utrecht-Boston. 2004. - 320 p.
23. *Recommendations for Reporting the Results of Correlation Analysis in Chemistry using Regression Analysis* // *Quant. Struct. - Act. Relat.* - 1985. - **4**, № 1.- P. 29.
24. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Кивелюк Р.Б. *Важнейшие характеристики растворителей, применяемые в уравнениях ЛСЭ.* - М., 1986. - 34с. - Деп. в ВИНТИ 28/12/1985. № 628 -В-86. РЖХим 1986 10Б3299.
25. Abboud J.L.M., Notario R. // *J. Appl. Chem.* - 1999. - **71**, № 4.- P. 645-718.
26. Scott R.L., Magat M. // *J. Polymer Sci.* - 1949. - 4. - P. 555-571.

Поступила в редакцию 20 сентября 2012 г.

## Інтерпретація набрякання натурального каучуку в органічних розчинниках на основі принципу лінійності вільних енергій

*R.G. Makitra<sup>1</sup>, G.G. Midyana<sup>1</sup>, O.Ya. Pal'chikova<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

3а, вул. Наукова, Львів, 79060, Україна

<sup>2</sup>Інститут геології та геохімії горючих копалин НАН України

3а, вул. Наукова, Львів, 79060, Україна

*Набрякання полімерів у розчинниках – складний процес, який залежить від різних їхніх властивостей. Тому ступінь набрякання не може бути однозначно визначена за допомогою якоїсь однієї фізико-хімічної властивості розчинника. Адекватний зв'язок між ступенем набрякання і властивостями розчинників можна отримати тільки за умови врахування всіх діючих факторів за допомогою лінійних багатопараметрових рівнянь.*

**Ключові слова:** набрякання, натуральний каучук, кореляційний аналіз, вплив розчинників.

## Consideration of the natural rubber swelling into organic solvents on the basis of free energies linearity principle

*R.G. Makitra<sup>1</sup>, G.G. Midyana<sup>1</sup>, E.Ya. Pal'chikova<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Physical Chemistry of Combustible Minerals Department, Institute of Physical Organic Chemistry&Coal Chemistry named after L.M. Lytvynenko NAS of Ukraine

3a, Naukova str., Lviv, 79060, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Geology and Geochemistry of Fossil Fuels NAS of Ukraine

3a, Naukova str., Lviv, 79060, Ukraine

*The swelling of the polymers into solutions represents by itself the complicated process depending on their different properties. That is why the swelling degree can not be determined via any one physical-chemical property of the solvent. The adequate relationship between the swelling degree and the properties of solvents can be obtained only under condition of taking into account the all acting factors by means of the linear multi-parametric equations.*

**Key words:** swelling, natural rubber, correlation analysis, an influence of the solvents.