

УДК 678.762.2 + 678.032 + 541.12.035

Особливості набування неопрену

Р.Г. Макітра¹, Г.Г. Мідяна¹, О.Я. Пальчикова²

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

За, вул. Наукова, Львів, 79060, Україна

²Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України

За, вул. Наукова, Львів, 79060, Україна

Неопрен (полімер 2-хлоропреновий каучук хлорбутадієну) відносно стійкий до дії n-алканів, однак може помітно набувати в ароматичних вуглеводнях та естерах. Вплив фізико-хімічних параметрів розчинників на ступінь його набування задовільно описується багатопараметровими лінійними рівняннями, причому найбільш значимими факторами є поляризованість розчинників, яка збільшує S, та їх мольний об'єм, що зменшує S.

Ключові слова: неопрен, набування, кореляційний аналіз.

Неопрен (хлоропреновий каучук) характеризується рядом цінних властивостей завдяки яким, незважаючи на відносно вищу ціну, зумовлену складністю отримання вихідного мономеру – вінілацетилену, його виробництво стабільно становить 5–10 % від сумарного виробництва синтетичних каучуків. Йому властиві, крім вищої механічної стійкості, завдяки відносній полярності ланок структури, стійкість до масел і більшості органічних розчинників, стійкість до старіння, а також вологостійкість. Щоправда, остання характеристика залежить від природи і кількості наповнювачів технічних гум. Вона зменшується зі збільшенням у композиті оксиду магнію. Ці властивості визначають і області застосування неопрену – в першу чергу для ізоляції кабелів, виробництва шлангів, прокладок, латексів тощо. Структура та властивості неопрену залежать від умов полімеризації, а також використаних добавок, хоча процес його вулканізації може відбуватися без особливих ініціаторів під дією нагрівання.

Відповідно до області застосування, в ряді робіт вивчено стійкість неопрену щодо різних органічних рідин, тобто ступінь його набування в їх середовищі. Результати одного із найбільш детальних таких досліджень, проведених з метою з'ясування впливу структури розчинників на ступінь набування, наведено в роботі [1]. Вихідні зразки неопрену *G* отримували вулканізацією хлоропренового полімеризату (100 частин) з ZnO (5 частин) і MgO (5 частин) протягом 60 хв. за температури 142 °С. Для вивчення впливу розчинників на ступінь набування зразки неопрену марки (*G*) вагою близько 0,1 г і товщиною 1 мм витримували за температури 25 °С в рідинах протягом 7 днів, хоча рівновага реально досягалась вже за 24 год. Після

висушування набухлих зразків фільтрувальним папером ваговим методом визначали кількість абсорбованого розчинника у відсотках і вагових фракціях. Результати подані в більшості випадків графічно, що не дає можливості кількісного опрацювання всього масиву даних, а лише дає можливість робити тільки наближені узагальнення. Отже, ступінь набування неопрену (*S*) в *n*-алканах зростає в ряді пентан-нонан з 10 до ~25 %. Подібне зростання *S* спостерігаємо і в ряді метил-алкілкетонів. Введення в структуру алкану таких полярних груп як –CN, –NO₂, –OH різко зменшує ступінь набування, ефект введення в розчинник атомів галогенів протилежний. Таке різке зростання *S* спостерігається для олефінів, ароматичних вуглеводнів і гетероциклів. За стійкістю до органічних розчинників неопрен наближається до бутадієнакрилонітрильних каучуків (пербуна, BuNa–N).

У роботі [2] отримані дані зі стійкості неопрену в розчинниках подано графічно у вигляді % набування вихідних зразків. Отримані результати подібні попереднім [1] неопрен лише слабо (< 50 %) набуває в аліфатичних вуглеводнях, технічних оліях, ацетоні та спиртах. Однак в бензолі, CS₂ та дихлоретані ступінь його набування досягає 200 %.

Тільки в 1947 р. з'явилася робота [3], в якій наведено придатні для узагальнення цифрові дані з набування (swelling) неопрену та інших каучуків в об'ємах розчинника, абсорбованих одним об'ємом полімеру *Q*. Щоправда, досліджено тільки 13 розчинників, і то переважно однотипних – 8 з них це вуглеводні. Авторами зроблено спробу узагальнення отриманих результатів на основі моделі Флорі-Ренера, розробленої на основі теорії регулярних розчинів, згідно з якою величина *Q* визначається квадратом різниці параметрів

розчинності Гільдебранда (δ) полімеру та розчинника. Проте задовільної кореляції між цими величинами не отримано тому, що теорія регулярних розчинів не враховує впливу на набрякання сольватаційних ефектів, особливо можливої специфічної (кислотно-основної) сольватації, а також тому, що як вказано в роботі [1], зміна ентропії системи внаслідок великих розмірів молекул полімеру визначається взаємодією розчинника тільки з деякими їхніми сегментами, а не цілою молекулою, отже отримані результати не можна вважати адекватними. Набагато кращу кореляцію одержали на основі принципу лінійності вільних енергій (ЛВЕ), згідно з яким ефект взаємодії субстрату з розчинником (зміна вільної енергії системи) визначається лінійною сумою усіх поодиноких енергетичних процесів у системі $\Delta G = \Sigma \Delta g_i$ [4]. Для більшості випадків задовільні результати дає формула:

$$\lg Y = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\epsilon) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M, \quad (1)$$

згідно з якою величина зміни характеристики поведінки субстрату Y в розчині залежить як від неспецифічної сольватації, визначеної поляризованістю і полярністю розчинника, так і від його основності (B) та електрофільності (E_T), густини енергії когезії, пропорційної до δ^2 , а також мольного об'єму. У випадку набухання полімерів ($Y \equiv Q$) використання виразу (1) дало задовільні результати при узагальненні даних з набухання природного каучуку [5], бутилкаучуку [6], а також поліетилену [7]. Зауважимо, що автори робіт з набухання полімерів характеризують ступінь їх набухання різними величинами, такими як об'єм розчинника, абсорбованого 1 г чи 1 мл полімеру, відсотковим вмістом розчинника (або полімеру) в набухлому зразку, тощо, що утруднює співставлення та інтерпретацію даних цих робіт. Тому, що принцип ЛВЕ виходить з основ хімічної термодинаміки, вагові чи об'ємні ступені набухання слід перерахувати в мольні одиниці – в нашому випадку в кількість моль розчинника,

абсорбованого 100 г полімеру $S_M: S_M = 100Q/d/1,27 \cdot M$, де d – питома вага розчинника; 1,27 – питома вага неопрену; M – молекулярна маса розчинника. Значення Q , взяті із статті [3] та відповідні значення S_M наведено в табл. 1. Узагальнення величин S_M за допомогою рівняння (1) приводить до шестипараметрового виразу зі значенням множинного коефіцієнта кореляції $R > 0,95$:

$$\lg S_M = -5,6307 + (18,3237 \pm 3,6898)f(n^2) - (4,3790 \pm 3,6529)f(\epsilon) + (0,0012 \pm 0,0025) B + (0,1432 \pm 0,0819) E_T - (0,0043 \pm 0,0043)\delta^2 - (0,0139 \pm 0,0041)V_M \quad (2)$$

зі значеннями множинного коефіцієнта кореляції $R = 0,9626$ і середньоквадратичної похибки $s = \pm 0,1725$.

Однак низькі значення парних коефіцієнтів кореляції (r) між $\lg S_M$ і поодинокими членами регресії рівні 0,7900; 0,5122; 0,4128; 0,6442; 0,7572; 0,8113 відповідно не дають можливості адекватно оцінити їх вплив на ступінь набухання, а великі стандартні відхилення коефіцієнтів при деяких членах регресії, навіть більші від їх абсолютної величини (B , δ^2), вказують на їх очевидну незначимість. Тому для визначення значимості впливу поодиноких членів рівняння (2) на величину $\lg S_M$ проведено, згідно з рекомендаціями [8], їх почергове виключення з розрахунків. Якщо R отримуваних так рівнянь при цьому змінюється неістотно, то виключений член рівняння вважається малозначимим. Таким чином встановлено, що ступінь набухання неопрену не залежить від B і δ^2 – при виключенні цих членів R знижується всього до 0,9574. Процес набухання адекватно описується чотиріпараметровим рівнянням:

$$\lg S_M = -5,0976 + (15,2159 \pm 2,6641)f(n^2) - (5,0777 \pm 2,0832)f(\epsilon) + (0,1116 \pm 0,0592) E_T - (0,0118 \pm 0,0033)V_M \quad (3)$$

з $R = 0,9574$ і $s = \pm 0,1838$.

Отже, проникнення розчинників у структуру полімеру (його набухання) визначається їх здатністю як до неспецифічної ($f(n^2)$), так і до специфічної (електрофільної E_T) сольватації. В той же час збільшення

Таблиця 1. Набування неопрену за даними роботи [3] в об'ємах (Q) та молях (S_M) абсорбованої рідини

Розчинник	Q , мл/мл	S_M , моль/100г	$\lg S_M$		
			експер.	розрах.	$\Delta \lg S_M$
Гексан	0,26	0,1546	-0,8108	-0,6349	0,1759
Гептан	0,21	0,1121	-0,9504	-0,7285	0,2219
Октан	0,45	0,2169	-0,6637	-0,8527	-0,1890
Циклогексан	1,32	0,9559	-0,0196	-0,0481	-0,0285
CCl_4	4,95	4,0146	0,6036	0,4502	-0,1534
<i>n</i> -Ксилол	5,58	3,5456	0,5497	0,4271	-0,1226
Толуол	5,58	4,1100	0,6138	0,6713	0,0575
Бензол	5,66	4,9861	0,6978	0,9751	0,2773
Етилбензол	6,20	3,9671	0,5985	0,4549	-0,1436
Хлороформ*	6,41	6,2562	0,7963	0,5372	-0,2591
Хлорбензол	7,55	5,8129	0,7644	0,6310	-0,1334
Нітробензол	3,98	3,0448	0,4836	0,7327	0,2491
Діоксан	4,00	3,6743	0,5652	0,6132	0,0480

*Дані, виключені з розрахунку.

Таблиця 2. Набухання неопрену за даними роботи [9] в об'ємних частках каучуку в набухлих зразках V_2 та молях поглинутого розчинника S_M

Розчинник	V_2	$S_M \cdot 100$	$\lg S_M$		
			експер.	розрах.	$\Delta \lg S_M$
<i>n</i> -Пентан	0,7538	0,230	-0,6383	-0,3075	0,3308
<i>n</i> -Гексан	0,6260	0,369	-0,4330	-0,3660	0,0670
<i>n</i> -Гептан	0,5966	0,372	-0,4295	-0,4497	-0,0202
<i>n</i> -Октан	0,7601	0,150	-0,8239	-0,5504	0,2735
<i>n</i> -Декан	0,7648	0,127	-0,8962	-0,7810	0,1152
<i>n</i> -Додекан	0,7886	0,104	-0,9830	-1,0385	-0,0555
<i>n</i> -Гексадекан	0,8606	0,045	-1,3468	-1,6001	-0,2533
Циклогексан	0,4357	0,965	-0,0155	0,1108	0,1263
CCl ₄	0,1812	3,765	0,5758	0,4195	-0,1563
1,1-Дихлоретан	0,1988	3,862	0,5868	0,3241	-0,2627
Бензол	0,1767	4,185	0,6217	0,6817	0,0600
Хлороформ	0,1530	5,534	0,7430	0,4673	-0,2757
Дихлоретилен	0,1635	5,511	0,7412	0,5412	-0,2000
Діоксан	0,2254	3,252	0,5122	0,4776	-0,0346
CH ₂ Cl ₂	0,1873	5,480	0,7388	0,5347	-0,2041
1,2-Дихлоретан	0,3774	1,660	0,2201	0,3241	0,1040
Нітробензол	0,2217	2,769	0,4423	0,8281	0,3858

розмірів проникаючих молекул V_M утруднює їх проникнення, тобто знижує проникаючу здатність розчинників і їхню полярність.

У табл. 1 наведено значення $\lg S_M$, розраховані за цим рівнянням, а також їх розходження з експериментальними значеннями $\Delta \lg S_M$. Як видно, більшість розходжень вкладається в коридор помилок $s \pm 0,18$ і тільки декілька значень незначно виходять за ці межі.

Подальше виключення членів рівняння знижує R нижче рекомендованого значення 0,95, хоча ці зниження не надто значимі. Виключення члена з B приводить до трипараметрового виразу з $R = 0,9444$, а подальше виключення члена полярності $f(\epsilon)$ дає двопараметровий вираз з $R = 0,9328$, що вже не можна вважати задовільним результатом, однак підтверджує, що ступінь набухання (кількість абсорбованого розчинника) визначається, в першу чергу, неспецифічною взаємодією здатних до поляризації атомів хлору полімеру з розчинником ($r z f(n^2) = 0,7900$), а також розмірами молекул розчинника ($r z V_M = 0,8113$), збільшення розмірів яких ускладнює їх проникнення в структуру полімеру. Інші фактори мають тільки незначний корегуючий вплив.

Подібні залежності для набухання неопрену були встановлені і при опрацюванні даних робіт інших авторів. У табл. 2 наведено дані роботи [9] з набухання неопрену WRT у 17 розчинниках; щоправда і в цьому випадку, відповідно до умов використання полімеру, 50 % даних отримано для вуглеводнів. Кількість поглинутого розчинника визначали ваговим методом після триденного набухання за температури 25 °С. Результати [9] подано у вигляді V_2 – об'ємної частки каучуку в набухлих зразках, тому їх перераховано в S_M за допомогою виразу $S_M = [(1-V_2)/V_2] d/1,24M$, де d і M

– питома вага та молекулярна маса розчинників; 1,24 – питома вага полімеру. При комп'ютерному узагальненні цих даних за допомогою рівняння (1) отримано шестипараметровий вираз (4) з задовільно високим R :

$$\lg V_M = -3,3321 - (1,7005 \pm 4,1455)f(n^2) - (7,1324 \pm 2,1746)f(\epsilon) - (0,0052 \pm 0,0020)B + (0,1093 \pm 0,0421)E_T + (0,0093 \pm 0,0036)\delta^2 - (0,0069 \pm 0,0009)V_M \quad (4)$$

$$R = 0,9786; s = \pm 0,1481.$$

Максимальні парні коефіцієнти r встановлено з V_M (0,8999) та E_T (0,7811), але подальший аналіз вказує на реальну незначимість членів регресії з δ^2 і мало-значимість $f(\epsilon)$ та E_T . Результати задовільно узагальнюються трипараметровим виразом (5) з тими ж основними значимими факторами, що і для попередньої роботи:

$$\lg S_M = -1,3460 + (9,6587 \pm 2,2889)f(n^2) + (0,0007 \pm 0,0010)B - (0,0094 \pm 0,0009)V_M \quad (5)$$

$$R = 0,9566; s = \pm 0,2013.$$

У табл. 2 наведено експериментальні та розраховані за рівнянням (5) величини $\lg S_M$, а також їх розходження $\Delta \lg S_M$. Як і в попередньому випадку, більшість значень $\Delta \lg S_M$ вкладаються в коридор $\pm s$, а деякі більші відхилення (нітробензол, бензол, CHCl₃) не перевищують величини $\pm 2s$.

Зауважимо, що дані роботи [9] можуть бути адекватно описані за допомогою тільки двох параметрів – поляризованості та V_M , без урахування можливих специфічних взаємодій:

$$\lg S_M = -1,3645 + (9,9213 \pm 2,2996)f(n^2) - (0,0096 \pm 0,0009)V_M \quad (6)$$

$$R = 0,9550; s = \pm 0,2129.$$

Те, що в рівняннях (4) і (5) знаки деяких членів рівняння інші, ніж для рівнянь (2) та (3), зумовлено,

Таблиця 3. Набухання неопрену за температури 25 °С в мольних відсотках S_M за даними роботи [10]

Розчинник	S_M	$\lg S_M$		
		експер.	розрах.	$\Delta \lg S_M$
<i>n</i> -Гексан	0,1418	-0,8483	-0,8345	0,0138
<i>n</i> -Гептан	0,1084	-0,9662	-0,8821	0,0841
<i>n</i> -Октан	0,0955	-1,0200	-0,9432	0,0768
Ізооктан	0,0833	-1,0794	-0,9839	0,0955
<i>n</i> -Гексан	0,0851	-1,0701	-1,0119	0,0582
<i>n</i> -Декан	0,0688	-1,1624	-1,0866	0,0758
<i>n</i> -Додекан	0,0533	-1,2733	-1,2554	0,0179
<i>n</i> -Тетрадекан	0,0386	-1,4134	-1,4316	-0,0182
<i>n</i> -Гексадекан	0,0245	-1,6108	-1,6244	-0,0136
Циклогексан	0,4450	-0,3516	-0,4799	-0,1283
Бензол	1,1800	0,0719	0,0063	-0,0656
Толуол	1,0000	0,0000	-0,0909	-0,0909
<i>n</i> -Ксилол	0,9200	-0,0362	-0,1868	-0,1506
Тетралін	0,8320	-0,0799	-0,2070	-0,1271
Фторбензол	0,9700	-0,0132	-0,1677	-0,1545
Хлорбензол	1,1400	0,0569	0,0111	-0,0458
Бромбензол	1,1400	0,0569	0,1240	0,0671
Анізол	0,8900	-0,0506	0,1329	0,1835
Циклогексанон	0,9880	-0,0052	0,0523	0,0575
Метилацетат	0,3030	-0,5186	-0,2917	0,2269
Етилацетат	0,4600	-0,3372	-0,3637	-0,0265
<i>n</i> -Пропілацетат	0,5000	-0,3010	-0,3866	-0,0856
<i>n</i> -Бутилацетат	0,4810	-0,3179	-0,4971	-0,1792
Ізоамілацетат	0,4170	-0,3799	-0,5184	-0,1385
Нітробензол	0,7800	-0,1079	0,1604	0,2683
Анілін	0,3900*	-0,4089	0,8175	1,2264

*Дані, виключені з розрахунку.

мабуть, тим, що в роботі [9] досліджено інший набір розчинників – однак ці члени малозначимі.

Необхідно звернути увагу, що коли об'ємна частка полімеру в зразках, набухлих в *n*-алканах, незначно зростає зі збільшенням довжини алкільного ланцюга, з $\sim 0,75$ для пентану до $\sim 0,86$ для *n*-гексадекану (з ряду випадають тільки дані для *n*-гексану та *n*-гептану), то при наведенні даних у молях поглинутого розчинника S_M ця величина в чотири рази зменшується зі збільшенням молекулярної маси, тобто чим більші розміри алкану, тим, зрозуміло, більш утруднено стає його проникнення в структуру полімеру. В той же час поглинання нижчих (C_1-C_2) галогеналканів у 10–20 разів більше, чим прямолінійних *n*-алканів.

Вплив молекулярної маси розчинників на набухання неопрену марки *W* з питомою вагою 1,42 г/см³ досліджено в роботі [10] для ряду сполук – *n*-алканів, ароматичних вуглеводнів, галогенпохідних, естерів; наведені також дані з набухання полімеру в нітробензолі, аніліні, циклогексані та анізолі. Підтверджено, що в ряді *n*-алканів зі збільшенням довжини ланцюга спостерігається зменшення значень S_M , тобто здатності до їх проникнення в структуру полімеру. Набухання вивчали за трьох температур – 25, 44 та 60 °С, що дає можливість визначити величину теплоти набухання

(ΔH_s), тобто енергетику процесу. Авторами відзначено, що з ростом температури ступінь сорбції алканів незначно зменшується, тобто $\Delta H_s > 0$, а для усіх інших рідин – ароматичних вуглеводнів та естерів – ефект набухання екзотермічний, $\Delta H_s < 0$. Результати, визначені в мольних відсотках абсорбованого розчинника, подано для 26 розчинників у табл. 3 і 4. Необхідно зауважити, що результати роботи [10] доволі помітно відрізняються від даних роботи [3].

Величини S_M , отримані за температури 25 °С, можуть бути узагальнені шестипараметровим рівнянням з $R=0,9462$. Враховуючи, що отримана величина R менше бажаного значення 0,95, а також для здійснення можливості аналізу впливу поодиноких членів рівняння на величину $\lg S_M$, з розгляду було виключено найбільш неузгоджені значення S_M для аніліну. Дані для решти 25 розчинників можуть бути адекватно узагальнені рівнянням:

$$\lg S_M = -1,9128 + (9,9869 \pm 1,6148)f(n^2) - (0,0861 \pm 1,2806)f(\varepsilon) + (0,0024 \pm 0,0006)B + (0,0001 \pm 0,0368)E_T - (0,0014 \pm 0,0012)\delta^2 - (0,0067 \pm 0,0006)V_M \quad (7)$$

$R = 0,9781$; $s = \pm 0,1119$.

Після виключення малозначимих членів отримуємо рівняння (8):

$$\lg S_M = -1,7769 + (7,7312 \pm 0,8355)f(n^2) + (0,0017 \pm$$

Таблиця 4. Набухання неопрену за температури 44 та 60 °С в мольних відсотках S_M та ентальпії процесу ΔH_s за даними роботи [10]

Розчинник	44 °С		60 °С		ΔH_s	
	S_M	$\lg S_M$	S_M	$\lg S_M$	експер.	розрах.
<i>n</i> -Гексан	0,1490	-0,8268	0,1567	-0,8049	2,07	2,39
<i>n</i> -Гептан	0,1198	-0,9215	0,1246	-0,9045	3,37	2,77
<i>n</i> -Октан	0,1014	-0,9940	0,1096	-0,9602	6,21**	3,34*
Ізооктан	0,0879	-1,0560	0,0913	-1,0395	2,17	1,69
<i>n</i> -Нонан	0,0924	-1,0343	0,1019	-0,9918	4,21	3,71
<i>n</i> -Декан	0,0772	-1,1124	0,0816	-1,0883	4,09	4,33
<i>n</i> -Додекан	0,0586	-1,2321	0,0666	-1,1765	5,30	5,38
<i>n</i> -Тетрадекан	0,0426	-1,3706	0,0483	-1,3161	5,22	6,72
<i>n</i> -Гексадекан	0,0325	-1,4881	0,0361	-1,4425	9,37	8,15
Циклогексан	0,4720	-0,3261	0,0488	-0,3116	2,17	1,45
Бензол	1,1600	0,0645	1,1000	0,0414	-1,71	-1,43
Толуол	0,9900	-0,0044	0,9200	-0,0362	-1,95	-1,85
<i>n</i> -Ксилол	0,9900	-0,0044	0,9200	-0,0262	-1,27	-2,25
Тетралін	0,8170	-0,0878	0,7980	-0,0980	-0,96*	1,38
Фторбензол	0,9400	-0,0269	0,9200	-0,0362	-1,28*	1,94
Хлорбензол	1,1300	0,0531	1,1000	0,0414	-0,76	-0,46
Бромбензол	1,1300	0,0531	1,1100	0,0453	-0,63	-0,17
Анізол	0,9200	0,0362	0,8800	-0,0555	-0,17*	-3,58
Циклогексанон	0,9920	-0,0035	1,0440	0,0187	1,24	-0,69
Метилацетат	0,3270	-0,4855	0,3420	-0,4660	3,80	2,98
Етилацетат	0,4620	-0,3354	0,4640	-0,3335	0,20	1,62
<i>n</i> -Пропілацетат	0,4900	-0,3098	0,4800	-0,3188	-0,96	-0,56
<i>n</i> -Бугілацетат	0,4700	-0,3279	0,4670	-0,3307	-0,73	0,15
Ізоамілацетат	0,4060	-0,3915	0,3910	-0,4078	-1,48	-0,73
Нітробензол	0,8000	-0,0969	0,8300	-0,0809	1,42	1,92
Анілін	0,5100*	-0,2924*	0,5900*	-0,2291	9,85*	-10,22

*Дані, виключені із розрахунків. **Обчислені за рівнянням (14).

$$0,0004) B - (0,0063 \pm 0,0005) V_M \quad (8)$$

$$R = 0,9744; s = \pm 0,1208.$$

Як знаки, так і значимості поодиноких членів рівнянь такі ж, як і в попередніх випадках. Значний вплив на величину S_M мають V_M ($r = 0,8722$) та $f(n^2)$; член з B відносно малозначимий – після його виключення з розгляду R двопараметрового рівняння $\lg S_M = f(n^2, V_M)$ знижується до 0,9521, тобто неістотно. В табл. 3 наведено порівняння експериментальних та обчислених за рівнянням (8) величин $\lg S_M$.

Аналогічні результати отримано і при узагальненні даних S_M , отриманих за вищих температур (табл. 4). Для даних за температури 44 °С R для усіх 26 розчинників 0,9513, а після виключення з розгляду аніліну, для 25 розчинників рівняння має вигляд:

$$\lg S_M = -1,7960 + (9,3729 \pm 1,5192)f(n^2) - (0,2355 \pm 1,2048)f(\epsilon) + (0,0023 \pm 0,0006)B - (0,0026 \pm 0,0363)E_T - (0,0009 \pm 0,0012)\delta^2 - (0,0063 \pm 0,0006)V_M \quad (9)$$

$R = 0,9788; s = \pm 0,1053$ та r з V_M 0,8678 і після виключення малозначимих членів:

$$\lg S_M = -1,7750 + (7,6120 \pm 0,7829)f(n^2) + (0,0016 \pm 0,0003)B - (0,0060 \pm 0,0005)V_M \quad (10)$$

$R = 0,9755; s = \pm 0,1132.$

Подальше виключення члена з B дає дещо менш

адекватне двопараметрове рівняння $\lg S_M = f(n^2, V_M)$ з $R = 0,9527.$

Подібні результати отримано і для температури 60 °С: початкове значення R для усіх 26 розчинників 0,9577, а після виключення з розгляду даних для аніліну рівняння має вигляд:

$$\lg S_M = -1,5226 + (8,499 \pm 1,4261)f(n^2) - (0,0366 \pm 1,1310)f(\epsilon) + (0,0022 \pm 0,0005)B - (0,0099 \pm 0,0341)E_T - (0,0005 \pm 0,0011)\delta^2 - (0,0060 \pm 0,0005)V_M \quad (11)$$

$R = 0,9797; s = \pm 0,0988$ та r з V_M 0,8687 і після виключення малозначимих членів:

$$\lg S_M = -1,7264 + (7,3361 \pm 0,7167)f(n^2) + (0,0016 \pm 0,0003)B - (0,0057 \pm 0,0005)V_M \quad (12)$$

$R = 0,9776; s = \pm 0,1036.$

Для двопараметрового рівняння $\lg S_M = f(n^2, V_M)$ величина R знижується до 0,9544.

Дані по теплотах набухання ΔH_s корелюються значно гірше. Для усіх 26 розчинників (табл. 4) R дорівнює всього 0,7735. Як і у випадку S_M , найбільше відхиляються дані для аніліну, після виключення їх з розгляду R зростає до 0,9046. Однак для отримання задовільної кореляції необхідно виключити з розгляду дані ще чотирьох розчинників (анізола, фторбензола, тетраліну і *n*-октану), тобто всього близько 20 %:

$$\Delta H_s = 27,51 - (111,56 \pm 10,86)f(n^2) + (7,71 \pm 8,16)f(\epsilon) - (0,024 \pm 0,004)B - (0,65 \pm 0,25)E_T + (0,063 \pm 0,008)\delta^2 + (0,0039 \pm 0,004)V_M \quad (13)$$

$R = 0,972; s = \pm 0,69.$

Незначний вплив полярності – при виключенні члена $f(\epsilon)$ R зменшується тільки до 0,9709; відносно малий і вплив E_T :

$$\Delta H_s = 9,95 - (102,80 \pm 12,55)f(n^2) - (0,032 \pm 0,004)B + (0,047 \pm 0,006)\delta^2 + (0,042 \pm 0,004)V_M \quad (14)$$

$R = 0,9567; s = \pm 0,86.$

Подальше виключення з розгляду якого-небудь члена рівняння (4) приводить до падіння значень R (0,7–0,8), тобто руйнування надійності кореляції.

Гірша кореляція даних ΔH_s порівняно з даними S_M

пояснюється тим, що самі значення ентальпій отримано за величинами S_M тільки для трьох температур, та й, як встановлено нами, співвідношення $\lg S_M - 1/T$ не завжди строго прямолінійні.

„Ентальпійні” рівняння (13) і (14) узгоджуються з попередніми результатами, отриманими при узагальненні даних набування: якщо сольватаційні процеси $f(n^2)$ та B сприяють збільшенню величини S_M – то одночасно ці члени виступають у рівняннях (13) і (14) зі знаком „мінус”; протилежну залежність спостерігаємо для V_M : збільшення розмірів молекул розчинника протидіє його проникненню в структуру полімеру, і, відповідно, член з V_M у рівняннях узагальнення ентальпій виступає зі знаком „плюс”.

Література

1. Salomon G., Van Amerongen G.J. // J. Polymer Sci.-1947.-2, N 4. – P. 355-370.
2. Rostler F.S., White R.M. // Rubber Age.-1947.-61, N3.- P. 313-321.
3. Scott R.L., Magat M. // J. Polymer Sci.-1949.-4, N 4. – P. 555-571.
4. Makitra R.G., Turovskiy A.A., Zaikov G.E. Correlation Analysis in Chemistry of Solutions. VSP – Utrecht-Boston. 2004. - 320 p.
5. Макітра Р.Г., Мідяна Г.Г., Пальчикова Е.Я. // Полімер. журн. - 2013. - № 1. - С. 76-82.
6. Макітра Р.Г., Загладько Е.А., Туровський А.А., Зауков Г.Е. // Журн. прикл. химии.- 2004.-77, № 2. – С. 324-327.
7. Макітра Р.Г., Пуриг Я.Н., Загладько Е.А., Туровський А.А., Зауков Г.Е.// Пласт. массы.-2001.- № 3. – С. 23-27.
8. Recommendations for Reporting the Results of Correlation Analysis in Chemistry using Regression Analysis // Quant. Struct. – Act. Relat. - 1985. - 4, № 1.- P. 29.
9. Bristow G.M., Watson W.F.//Trans. Faraday Soc. - 1958. - 54, № 11. - P. 1731-1741.
10. Aminabhavi T.M., Harogoppad S.B., Khinnavar R.S., Balundgi R.V.// IMS – Rev. Macromol. Chem. Phys. - 1991. - C31, № 4. - P. 433-498.

Надійшла до редакції 16 квітня 2013 р.

Особенности набухания неопрена

*Р.Г. Макитра*¹, *Г.Г. Мидяная*¹, *О.Я. Пальчикова*²

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненка НАН Украины
3а, ул. Научная, Львов, 79060, Украина

²Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины
3а, ул. Научная, Львов, 79060, Украина

Неопрен (полимер хлорбутадиена) относительно стойкий к действию n-алканов, однако может заметно набухать в ароматических углеводородах и эстерах. Влияние физико-химических параметров растворителей на степень его набухания S удовлетворительно описывается многопараметровыми линейными уравнениями, причем наиболее значимыми факторами есть поляризованность растворителей, которая увеличивает S, и их молярный объем, который уменьшает S.

Ключевые слова: неопрен, набухание, корреляционный анализ, влияние растворителей.

Peculiarities of the neoprene swelling

Makitra R.G., Midyana G.G., Pal'chikova E.Ya.

¹Institute of physical Organic Chemistry & Coal Chemistry named after L.M. Lytvynenko NAS of Ukraine
3a, Naukova str., Lviv, 79060, Ukraine

²Institute of Geology and Geochemistry of Fossil Fuels NAS of Ukraine
3a, Naukova str., Lviv, 79060, Ukraine

Neoprene (polymer of the chlorine butadiene) is relatively stable to the action of the n-alkanes, however can be visibly swell into aromatic hydrocarbons and esters. An influence of the physical-chemical parameters of the solvents on its swelling degree S is satisfactory described by the multi-parametric linear equations; at that, the most significant factors is the polarization of the solvents, which increases of S, and their molar volume; the last decreases of S.

Key words: neoprene, swelling, correlation analysis, an influence of the solvents.