Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Л. СТАРОБИНЕЦ

ЭФФЕКТИВНАЯ СОРБЦИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ВУЛКАНИЗАТАМИ НАТУРАЛЬНОГО И НАТРИЙБУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКА

(Представлено академиком В. А. Каргиным 28 V 1955)

Изучению избирательной сорбции бинарных растворов дивиниловым и натуральным каучуком посвящено мало работ ([1-4]). Мы предприняли систематическое исследование этого вопроса, причем особое внимание было уделено системам типа растворитель — нерастворитель, в которых избирательный характер сорбционного процесса проявляется особенно четко. При составлении бинарных систем были выбраны следующие растворители: из бездипольных растворителей каучука — бензол, циклогексан, четыреххлористый углерод и *п*-дихлорбензол, из растворителей с небольшим дипольным моментом — толуол и из полярных растворителей — хлороформ, иодистый этил и бромистый пропил. В качестве нерастворителей были взяты спирты (метиловый, этиловый, *н*-пропиловый, *н*-бутиловый, изобутиловый, изоамиловый, бензиловый), кислоты (уксусная, изовалериановая, бензойная, салициловая), ацетон, метилэтилкетон, этилацетат, фенол, нитробензол, гексан и диоксан. Методика экспериментального изучения сорбции бинарных смесей насыщенных паров высокополимерами, а также методика расчетов эффективной сорбции описаны ([3, 5, 6]). Ниже излагаются лишь некоторые из полученных результатов.

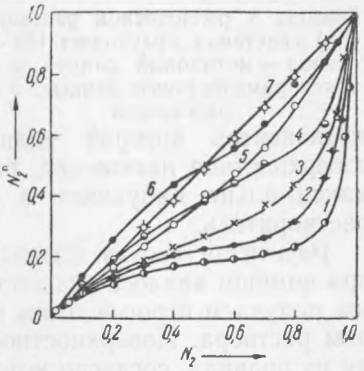


Рис. 1. Кривые равновесия между вулканизатами НК и бинарным раствором в системах бензол — нерастворитель. *1* — метиловый спирт, *2* — этиловый спирт, *3* — *н*-бутиловый спирт, *4* — уксусная кислота, *5* — ацетон, *6* — этилацетат, *7* — диоксан

Изученные изотермы эффективной сорбции относятся к одному из четырех типов. Если знаки сорбционных потенциалов (рассчитанных из соотношения $\psi = RT \ln K$, где K — коэффициент распределения низкомолекулярного компонента между полимером и бинарным раствором) обоих компонентов бинарного раствора имеют одинаковые знаки, изотермы эффективной сорбции имеют S-образную форму; если знаки противоположны, изотермы имеют колоколообразную форму. Величина эффективной сорбции и растворителя тем больше, чем больше положительное значение избыточной свободной энергии образования бинарного раствора.

Кривая равновесия (т. е. кривая состав раствора в фазе полимера — состав бинарного раствора) между полимерным и бинарным раствором настолько чувствительна к изменению природы бинарного раствора, что возможно, наоборот, по степени асимметрии кривой равновесия судить о природе бинарного раствора (см. рис. 1).

Изучение сорбции бинарных растворов очищенными натуральным и синтетическим каучуком, а также вулканизатами различной степени вулканизации и наполнения показало, что с изменением степени сетчатости и состава вулканизата меняется лишь вид изотермы общей сорбции; кривая равновесия между полимером и бинарным раствором не претерпевает при этом никаких заметных изменений.

Нами обнаружена далеко идущая связь между сорбцией растворителя вулканизатами каучука и адсорбцией поверхностно-активного компонента на границе бинарный раствор — воздух *. Обе названные величины меняются симбатно при переходе от одной бинарной системы к другой. Будучи выражены в сравнимых величинах (например, в величинах эффективной сорбции, отнесенных к 1 г-молю смеси, что соответствует варианту $\Gamma^{(N)}$ Гуггенгейма и Адама ([9]), сорбция растворителя полимером и адсорбция растворителя на границе раствор — воздух приблизительно равны друг другу. Таким образом, поверхностный слой на границе раствор — воздух может служить приближенной моделью системы полимер — бинарный раствор.

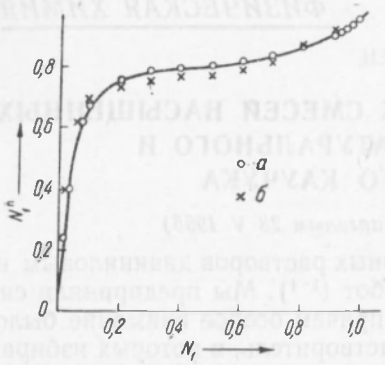


Рис. 2. Мольная доля бензола в полимере (N_1^n) — мольная доля бензола в равновесном растворе (N_1) в системах вулканизат НК — бензол — метиловый спирт. *а* — экспериментальные данные; *б* — рассчитано

Далее, мы пришли к выводу, что весьма точной моделью системы полимер — бинарный раствор служит поверхностный слой такой бинарной системы, одним из компонентов которой является гипотетическая жидкость, имеющая поверхностное натяжение, равное поверхностному натяжению каучука, максимально набухшего в растворителе, а вторым компонентом — нерастворитель.

Рассчитав состав поверхностного слоя этой гипотетической системы при помощи аналога основного уравнения теории А. А. Жуховицкого ([10]), мы получаем строгий ответ на вопрос о составе сорбированного полимером раствора. Поверхностное натяжение каучука было рассчитано, исходя из правила, согласно которому у неполярных и малополярных жидкостей величина $\sigma/V^{1/3}$ (σ — поверхностное натяжение, V — молекулярный объем) пропорциональная внутреннему давлению ([11]). Поверхностное натяжение каучука, максимально набухшего в растворителе (т. е. гипотетического растворителя), рассчитывалось в большинстве случаев при помощи правила смешения. Состав модельного поверхностного слоя в зависимости от состава равновесного раствора рассчитывался при помощи кривых:

$$a_1/a_2^{\gamma} - N_2 \quad \text{и} \quad \left((a_1/a_2^{\gamma})\, C - N_2\right).$$

a_1 и a_2 — активности компонентов бинарного раствора, γ — коэффициент вытеснения, C — константа:

$$C = \exp \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{n_{01} RT},$$

где σ_2 — поверхностное натяжение нерастворителя, σ_1 — поверхностное натяжение гипотетического растворителя, n_{01} — удельное число молей растворителя в поверхностном слое. Найденная таким образом мольная доля растворителя в модельном поверхностном слое равна мольной доле растворителя в полимере (если поверхностно-активен растворитель) или

* Адсорбция на границе раствор — воздух в системах типа растворитель — нерастворитель изучена в работах ([7, 8]).

же мольной доле нерастворителя в полимере (если поверхностно-активен нерастворитель). Рис. 2 дает типичную характеристику степени совпадения рассчитанных при помощи предложенного метода и экспериментальных данных о распределении низкомолекулярных компонентов между полимером и бинарным раствором.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
15 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Б. Смолина, Е. Калабановская, Колл. журн., **10**, 369 (1948). [2] В. А. Виленский, Т. Матвеева, Колл. журн., **12**, 112 (1951). [3] Г. Л. Старобинец, В. С. Комаров, ДАН, **86**, 731 (1952). [4] И. Н. Ермоленко, М. И. Мазель, Н. Ф. Ермоленко, ДАН, **89**, 505 (1953). [5] Г. Л. Старобинец, Х. М. Александрович, Колл. журн., **15**, 60 (1953). [6] А. А. Жуховицкий, ЖФХ, **12**, 11 (1938). [7] Г. Л. Старобинец, К. С. Старобинец, ЖФХ, **25**, 753, 759 (1951). [8] Г. Л. Старобинец, К. С. Старобинец, Л. А. Рыжикова, ЖФХ, **25**, 1186 (1951). [9] E. Guggenheim, N. Adams, Proc. Roy. Soc., A 139, 218 (1933). [10] А. А. Жуховицкий, Acta Physicochim. URSS, **19**, 176 (1944). [11] I. Hildebrand, R. Scott, The Solubility, 1950, p. 401.