

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+8)

**ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ
ПО КОНЦЕНТРАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В ЗОЛЬ-ФАЗЕ**

A. B. Подалинский

Использование для определения весовой доли S_0 золь-фракции в полимере метода, основанного на измерении концентрации макромолекул в золь-фазе, приводит к получению «кажущихся» значений растворимости S . При этом $S > S_0$, и это различие возрастает с улучшением растворителя и с увеличением отношения массы полимера m в двухфазной системе полимер – растворитель к ее объему v . Для повышения точности метода предложена его модификация, предусматривающая экстраполяцию значений S , измеренных при различных m/v , к $m/v=0$.

Для определения весовой доли растворимой фракции в полимере часто используют метод, основанный на измерении концентрации макромолекул в золь-фазе [1, 2]. При этом растворимость полимера S_0 (по определению $S_0 = m_s/m$) рассчитывают как отношение $c/(m/v)$, где m_s – вес золь-фракции в полимере, m – общий вес полимера, c – концентрация макромолекул в золь-фазе, выраженная в единицах веса на единицу объема раствора, v – объем двухфазной системы полимер – растворитель, обычно заменяемый при практических расчетах объемом растворителя.

Цель данной работы – проанализировать границы применимости этого метода и возможные пути повышения его точности.

Нетрудно видеть, что $c/(m/v) = S_0$ только в том случае, когда составляющие золь-фракцию макромолекулы равномерно распределены по всему объему системы, включая гель-фазу. В общем случае, однако, концентрации макромолекул в золь- и гель-фазах неодинаковы. В этом случае отношение $c/(m/v)$, которое мы будем называть кажущейся растворимостью и обозначать S , связано с истинной растворимостью S_0 следующим соотношением:

$$S = S_0 \frac{1}{1 - (1-\alpha)v_r}, \quad (1)$$

где $\alpha = \frac{c_r}{c}$ (с_r – концентрация макромолекул в гель-фазе, выраженная в единицах веса на единицу объема этой фазы), v_r – объемная доля гель-фазы в системе.

Так как в хороших растворителях $\alpha < 1$ [3], то $S > S_0$. Различие между S и S_0 достаточно мало, если мало v_r . Указанное различие не будет превышать 1% при условии

$$v_r < \frac{0,01}{1 - \alpha} \quad (2)$$

Оно выполняется независимо от отношения c_r/c , если $v_r < 0,01$.

Эти очевидные ограничения, налагаемые на величину v_r , могут быть соблюдены лишь при определенных значениях непосредственно задаваемых в эксперименте величин m и v . Рассмотрим условия, которым должны удовлетворять указанные величины. Очевидно

$$v_r = Q(1-S_0)\bar{v}_2 \frac{m}{v}, \quad (3)$$

Кажущаяся и истинная растворимость исследованных образцов

Образец, №	Растворитель	$S_0 = 1 - G$	S_0 (экстраполяция)	Q	$\frac{m}{v}$, г/дл	SS_0
1	МЭК	0,180	0,178	18,5	0,517	1,05
					0,985	1,10
					1,960	1,21
					2,925	1,31
2	МЭК	0,372	0,370	37,9	0,500	1,07
					1,000	1,12
					1,500	1,19
					2,000	1,27
3	МЭК	0,579	0,581	79,1	0,492	1,08
					1,020	1,15
					1,450	1,22
					1,960	1,32
ЭА	ЭА	0,573	0,574	43,2	0,499	1,02
					1,501	1,10
					3,000	1,22

где Q – объемный индекс набухания геля; \bar{v}_2 – парциальный удельный объем полимера. Из соотношений (2) и (3) следует, что различие между S и S_0 не превысит 1%, если общая объемная доля полимера в системе $\bar{v}_2 m/v$ удовлетворяет неравенству

$$\frac{\bar{v}_2 m}{v} < \frac{0,01}{K}, \quad (4)$$

где $K = Q (1 - \alpha) (1 - S_0)$ – параметр, практически не зависящий от m/v . Величины $0,01/K$ для некоторых значений α и Q при $S_0 = 0,5$ приведены ниже:

α	10	0	10	0,5	50	10	0,8	50
$\frac{0,01}{K}$	0,002	0,0004	0,004	0,0008	0,008	0,01	0,002	

Видно, что ограничение, налагаемое на величину $v_2 m/v$ неравенством (4), является довольно большим. Максимально допустимое ее значение в некоторых случаях примерно на порядок ниже, чем обычно используемое на практике (0,005–0,02).

Таким образом, точное определение растворимости полимера может наталкиваться в ряде случаев на определенные трудности принципиального характера. С одной стороны, для обеспечения высокой точности получаемых результатов необходимо выбирать m и v такими, чтобы отношение m/v было бы очень малым. С другой стороны, при таком выборе становится невозможным точное измерение c .

Для повышения точности получаемых результатов метод может быть модифицирован следующим образом. Подставляя уравнение (3) в уравнение (1) и разлагая в ряд, получаем при малых m/v

$$S = \frac{S_0}{1 - K \frac{\bar{v}_2 m}{v}} \approx S_0 \left(1 + K \frac{\bar{v}_2 m}{v} + \dots \right) \quad (5)$$

Зависимость кажущейся растворимости S от m/v . Цифры у кривых – номера образцов; $3'$ – для ЭА; I и II – значения S , рассчитанные по уравнению (1) при условии $c_r = c$ и $c_r = 0$ соответственно

Согласно этому уравнению, S_0 можно определить линейной экстраполяцией величин S , полученных при различных значениях m/v к $m/v=0$. Количественная оценка произведена нами для трех образцов структурированного бутадиени-трильного каучука. В качестве растворителей использовали метилэтилкетон (МЭК) и этилацетат (ЭА). Кроме S определяли также содержание геля в полимере G и его индекс набухания (золь-фракция при этом была экстрагирована из гель-фазы путем многократной смены растворителя). S_0 рассчитывали как разность $1-G$, а также путем экстраполяции значений S к $m/v=0$. Данные, приведенные в таблице и на рисунке, свидетельствуют о том, что в соответствии с изложенным выше существует четкая функциональная зависимость кажущейся растворимости от m/v , причем практическая линейная. С переходом к более плохому растворителю — ЭА эта зависимость ослабевает, что обусловлено как уменьшением v_r , так и ростом a .

При экстраполяции значений S к $m/v=0$ были получены величины S_0 , хорошо согласующиеся с измеренными по содержанию геля.

Для образца 1 были рассчитаны по уравнению (1) графики зависимости S от m/v для двух гипотетических случаев: $c_r=c$ и $c_r=0$. Существенно, что не только при $c_r=c$, но и при $c_r=0$ рассчитанная зависимость не совпадает с экспериментальной.

Приведенные экспериментальные данные подтверждают вывод о том, что стандартное определение растворимости полимера по концентрации его в золь-фазе дает заниженное значение указанной характеристики. Этим отчасти можно объяснить наблюдавшее иногда расхождение значений S_0 , определенных с использованием рассматриваемого метода, и значений, рассчитанных по содержанию геля [4]. С этим же связан и тот факт, что истинная концентрация полимера в золь-фазе может заметно превышать рассчитанную обычным путем по известным величинам S_0 , m и v , если только v_r в системе достаточно велика.

Таким образом, метод определения содержания золь- и гель-фракций в полимере по концентрации макромолекул в золь-фазе с теоретической точки зрения является недостаточно строгим, использование же описанной выше экстраполяционной процедуры делает его относительно трудоемким. Ввиду этого обсуждаемый метод менее пригоден для анализа ограниченно растворимых полимеров, чем метод, основанный на непосредственном измерении веса содержащегося в полимере геля. Однако если размеры гелевых частиц малы, то непосредственное определение их суммарного веса затруднено или даже совсем исключено. В таких случаях измерение концентрации макромолекул в золь-фазе становится по существу единственной возможностью для определения содержания растворимой фракции в полимере.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию:
28 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, 1951.
2. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клайна, «Мир», 1963, т. 1, стр. 478.
3. А. В. Подалинский, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, 212, 1153, 1973.
4. N. Nuenke, J. Milgrom, J. Polymer Sci., 4, A-2, 158, 1966.

УДК 541.64 : 536.421

О ВОЗМОЖНОСТИ ВЫЯВЛЕНИЯ МЕТОДОМ ДТА САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ТВЕРДЫХ МОНОМЕРОВ

B. C. Иванов, И. И. Мигунова, Н. М. Жарова

Установлена возможность выявления самоизвольной полимеризации при плавлении мономеров в данной газообразной среде методом ДТА, что может быть использовано в аналитических целях, например, для определения пригодности полимеризующихся мономеров к очистке методом зонной плавки.

Ранее уже сообщалось о том, что при плавлении некоторых мономеров, например метакриловой кислоты, наблюдается спонтанная полимеризация [1]. Нами установлена возможность быстрого и надежного выявления такой полимеризации в данной газообразной среде при использовании метода ДТА [2]. Для этого образ-