

УДК 541.64:539.199.532.73

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ СОЛЬВАТАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПО ДАННЫМ О НАБУХАНИИ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1998 г. С. А. Вшивков, И. В. Зарудко, Е. В. Русинова

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 24.02.98 г.

Принята в печать 08.06.98 г.

Предложен метод расчета количества связанных и свободного растворителя в растворах и гелях полимеров с использованием данных о набухании сшитых полимеров. Рассчитаны числа сольватации макромолекул и количество свободного растворителя в гелях с разной плотностью сетки.

При растворении высокомолекулярных соединений часть растворителя энергетически прочно удерживается полимером, составляя сольватный слой, или "связанный" растворитель. Остальная часть растворителя удерживается полимером значительно слабее и составляет "свободный" растворитель. Связанный растворитель находится в более ориентированном, упорядоченном, более сжатом состоянии, чем свободный растворитель, и его молекулы менее подвижны. Между связанным и свободным растворителем нет четкой границы: молекулы растворителя под влиянием теплового движения могут переходить в сольватный слой и выходить из него [1].

Обычно количество связанного растворителя определяют с помощью методов, дающих информацию либо о прочности связи, либо о подвижности молекул. Это – методы термохимии, изучение сжимаемости и диэлектрической релаксации, ЯМР и другие. Однако эти методы достаточно сложны. В настоящей работе предлагается метод определения количества связанного растворителя по данным о набухании сетчатых полимеров, которые легко получить экспериментально.

Степень набухания α выражается отношением массы или объема поглощенной полимером жидкости к массе или объему полимера соответственно

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где m_0 , V_0 – масса, объем исходного полимера; m , V – масса, объем набухшего полимера.

При этом

$$m = m_0 + m_{\text{связ}} + m_{\text{своб}} \quad \text{или} \quad V = V_0 + V_{\text{связ}} + V_{\text{своб}}$$

Здесь $m_{\text{связ}}$, $V_{\text{связ}}$ – масса, объем связанного растворителя; $m_{\text{своб}}$, $V_{\text{своб}}$ – масса, объем свободного растворителя.

Следовательно,

$$\alpha = \frac{m_{\text{связ}}}{m_0} + \frac{m_{\text{своб}}}{m_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{V_{\text{связ}}}{V_0} + \frac{V_{\text{своб}}}{V_0} \quad (1)$$

Количество связанного растворителя определяется взаимодействием между растворителем и полимером и в первом приближении не должно зависеть от плотности сетки полимера. Количество свободного растворителя, поглощенного полимером, зависит как от взаимодействия между компонентами, так и от плотности сетки, т.е. величины $m_{\text{своб}}/m_0$ или $V_{\text{своб}}/V_0$ являются функциями \bar{M}_c – массы моля отрезков цепей между узлами сшивки. Следовательно,

$$\alpha = \frac{m_{\text{связ}}}{m_0} + f(\bar{M}_c) \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{V_{\text{связ}}}{V_0} + \phi(\bar{M}_c)$$

При $\bar{M}_c \rightarrow 0$ (случай очень частой сетки) количество свободного растворителя стремится к нулю, т.е.

$$\lim_{\bar{M}_c \rightarrow 0} f(\bar{M}_c) = 0 \quad \text{и} \quad \lim_{\bar{M}_c \rightarrow 0} \phi(\bar{M}_c) = 0$$

Таким образом, экстраполяцией графиков зависимостей α от \bar{M}_c к $\bar{M}_c \rightarrow 0$ можно определить $m_{\text{связ}}/m_0$ и $V_{\text{связ}}/V_0$ и рассчитать число молекул растворителя, связанных звеном полимера (число сольватации $v_{\text{связ}}$). На рис. 1 представлены графики зависимостей α от \bar{M}_c для систем ПБ–толуол и полихлоропрен–толуол. Величины α рассчитаны по данным работы [2]. Числа сольватации для указанных систем при 293 К составили 2.3 и 2.4 соответственно, что согласуется с результатами, полученными другими методами [1].

Необходимо отметить, что этот метод является более корректным для систем, в которых звенья цепи и молекулы сивающего агента имеют

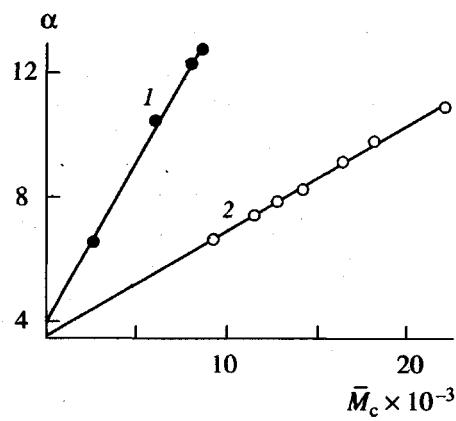


Рис. 1. Зависимости α от \bar{M}_c для систем ПБ–толуол (1) и полихлоропрен–толуол (2).

близкие значения параметра взаимодействия с растворителем. Но поскольку содержание в геле сшивющего агента обычно невелико (от долей процента до нескольких процентов), даже при разных значениях параметра взаимодействия звеньев цепи и молекул сшивющего агента с растворителем не следует ожидать больших погрешностей при расчете чисел сольватации.

Из уравнения (1) можно рассчитать количество свободного растворителя в гелях сетчатых полимеров, т.е. определить число молекул свободного растворителя, приходящееся на одно звено

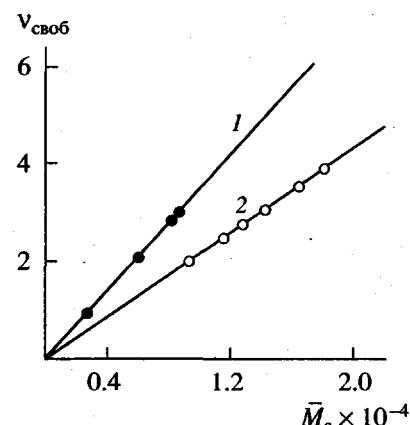


Рис. 2. Зависимость $v_{\text{своб}}$ от \bar{M}_c для систем ПБ–толуол (1) и полихлоропрен–толуол (2).

полимера, $v_{\text{своб}}$. На рис. 2 приведены зависимости $v_{\text{своб}}$ от \bar{M}_c для систем ПБ–толуол и полихлоропрен–толуол.

Таким образом, предложенный метод позволяет рассчитать количество связанного и свободного растворителя в растворах и гелях полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Lange H. // Colloid and Polym. Sci. 1986. V. 264. № 6. P. 488.

Solvation of Macromolecules Determined from the Swelling Degree of Network Polymers

S. A. Vshivkov, I. V. Zarudko, and E. V. Rusinova

Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia

Abstract—The method for calculating the quantities of bound and free solvents in polymer solutions and gels using results from the swelling of cross-linked polymers is suggested. The solvation numbers of macromolecules calculated, and the quantity of free solvent in gels with varying network densities was determined.