

УДК 541.64:532.73

СОЛЬВАТАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ В ГЕЛЯХ¹

© 2001 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русинова

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

Поступила в редакцию 06.07.2000 г.
Принята в печать 28.12.2000 г.

По данным о набухании сетчатых полимеров рассчитаны числа сольватации звеньев макромолекул для ряда систем полимер–растворитель. Проанализировано изменение соотношения связанного и свободного растворителя в полимерных гелях в зависимости от плотности сетки полимера и термодинамического качества растворителя.

При растворении полимеров часть растворителя прочно удерживается макромолекулами, составляя сольватный слой или “связанный” растворитель. (Число молекул растворителя, связанное одним звеном полимера, получило название числа сольватации [1].) Остальная часть растворителя удерживается полимером значительно слабее и составляет “свободный” растворитель. Связанный растворитель находится в более ориентированном, упорядоченном, более сжатом состоянии, чем свободный, и его молекулы менее подвижны. Количество связанного растворителя определяют с помощью достаточно сложных методов, дающих информацию либо о прочности связи, либо о подвижности молекул – методы термохимии, изучение сжимаемости и диэлектрической релаксации, ЯМР и т.д. Между связанным и свободным растворителем нет четкой границы: молекулы растворителя под влиянием теплового движения могут переходить в сольватный слой и выходить из него. Количественное соотношение между связанным и свободным растворителем зависит от его взаимодействия с полимером, а для гелей – и от степени сетчатости полимера.

Публикации, посвященные изучению этой проблемы, практически отсутствуют. Цель настоящей работы – расчет чисел сольватации звеньев макромолекул, а также изменения соотношения свя-

занного и свободного растворителя в полимерных гелях в зависимости от плотности сетки и качества растворителя.

Для определения чисел сольватации по данным о набухании сетчатых полимеров, приведенных в работах [2–7], использовали методику [8]. Степень набухания α выражается массой или объемом поглощенной полимером жидкости, отнесенным к единице массы или объема полимера, соответственно

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

где $m = m_0 + m_{\text{связ}} + m_{\text{своб}}$; $V = V_0 + V_{\text{связ}} + V_{\text{своб}}$; m и m_0 , $m_{\text{связ}}$ и $m_{\text{своб}}$ – массы набухшего и исходного полимера, связанного и свободного растворителя; V и V_0 , $V_{\text{связ}}$ и $V_{\text{своб}}$ – объемы набухшего и ненабухшего полимера, связанного и 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 его взаимодействием с полимером и не зависит от плотности сетки полимера. Количество свободного растворителя зависит как от взаимодействия между компонентами, так и от плотнос-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (грант REC-005, 2000).

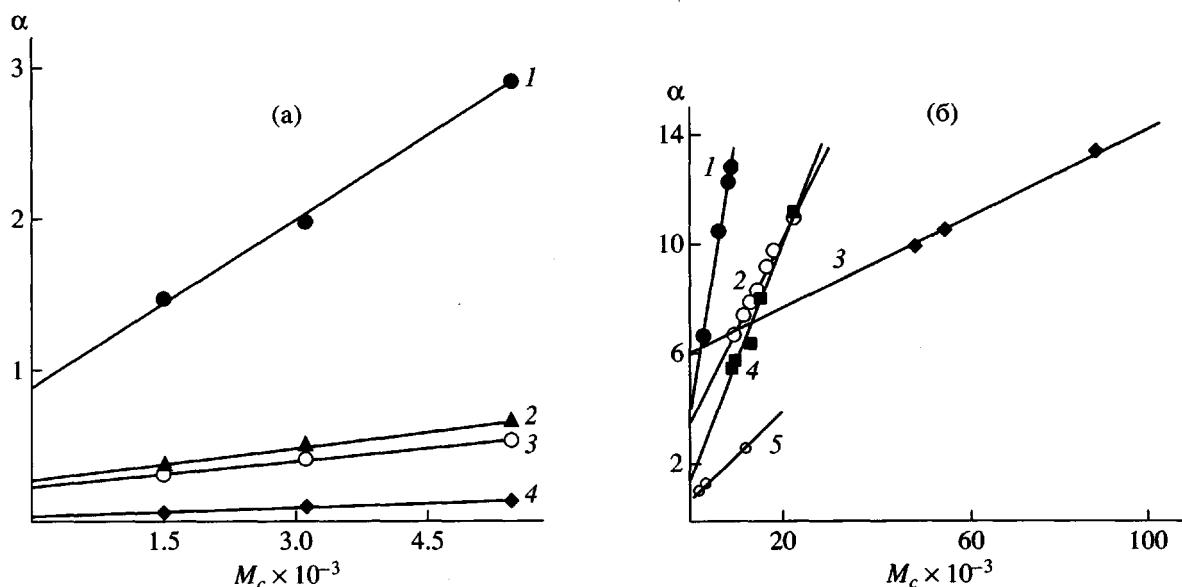


Рис. 1. Зависимости α от M_c для различных систем. а: 1 – натуральный каучук–бензол [3], 2 – натуральный каучук–этилацетат [3], 3 – натуральный каучук–метилэтилкетон [3], 4 – натуральный каучук–ацетон [4]; б: 1 – полибутиадиен–толуол [8], 2 – полихлоропрен–толуол [8], 3 – полистирол–хлорбензол (333 К) [6], 4 – полибутиадиен–циклогексан [7], 5 – полистирол–циклогексан (293 К) [6].

ти сетки, т.е. $m_{\text{своб}}/m_0$ и $V_{\text{своб}}/V_0$ являются функциями массы моля отрезков цепей между узлами сшивки M_c :

$$\alpha = \frac{m_{\text{своб}}}{m_0} + f(M_c) \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{V_{\text{своб}}}{V_0} + \phi(M_c)$$

При $M_c \rightarrow 0$ (очень частая сетка) количество свободного растворителя также стремится к нулю, т.е.

$$\lim_{M_c \rightarrow 0} f(M_c) = 0 \quad \text{или} \quad \lim_{M_c \rightarrow 0} \phi(M_c) = 0$$

Результаты расчета величин связанного и свободного растворителя, дипольные моменты и параметр Флори–Хаггинса для систем полимер–растворитель

Полимер	Растворитель	$\mu_1, \text{Д}$ [10]	$\mu_2, \text{Д}$ [11]	Параметр Флори–Хаггинса χ	$V_{\text{своб}}$	$\frac{\Delta V_{\text{своб}}}{\Delta \bar{M}_c} \times 10^6, \frac{\text{кмоль}}{\text{кг}}$
Натуральный каучук	Бензол	0	0.28	0.43 [3]	0.8 (297 К)	308.4
	Этилацетат	1.78		0.78 [3]	0.2 (297 К)	54.6
	Метилэтилкетон	2.79		0.83 [3]	0.2 (297 К)	47.8
	Ацетон	2.84		1.8 [3]	0.04 (297 К)	18.6
Полистирол	Трет-бутилацетат	1.91	0	~0.5 [4] ~0.5 [5]	0.8 (313 К) 0.9 (308 К)	98.8 240.9
	Циклогексан	0		0.68 [6] 0.66 [6]	1.1 (293 К) 1.4 (313 К)	6.04 16.5
	Хлорбензол	1.69		0.64 [6]	1.5 (333 К)	26
				0.44 [6]	5.5 (333 К)	80
				–	0.9 (293 К)	280.3
Полибутиадиен	Циклогексан	0	0	0.34 [8]	2.3 (293 К)	606.9
Полихлоропрен	Толуол	0.36	1.46	0.32 [8]	3.4 (293 К)	325.7

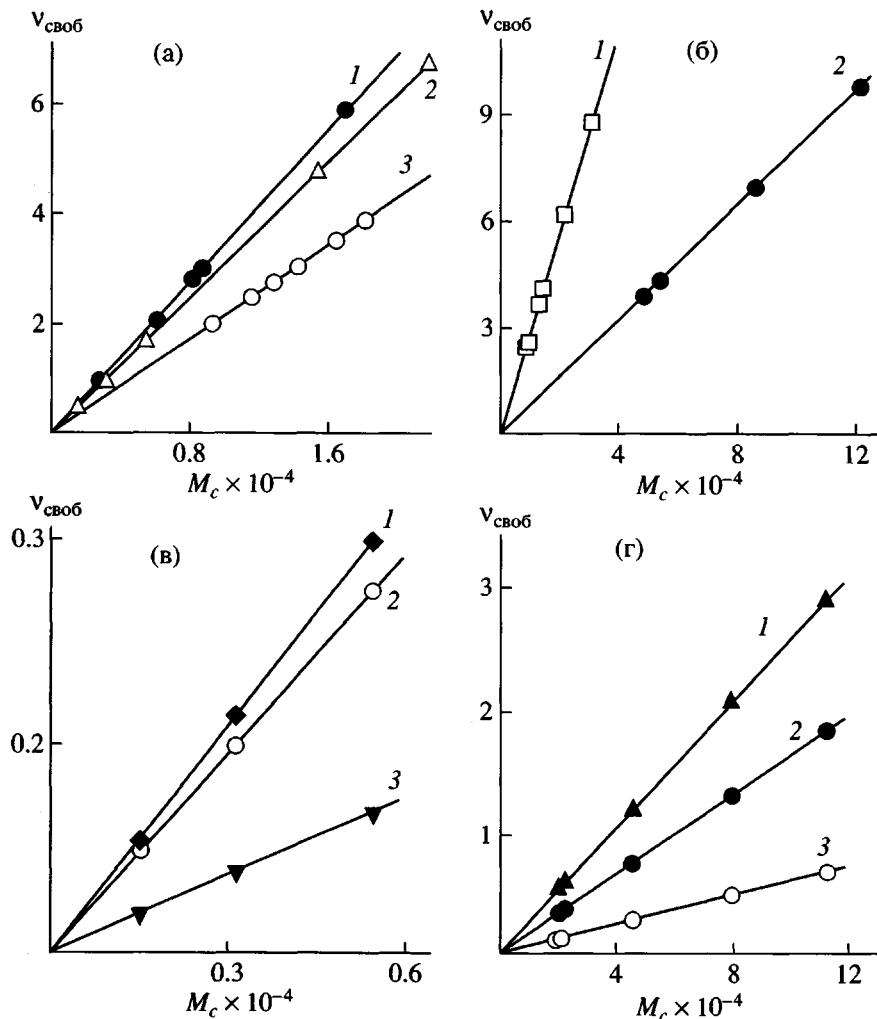


Рис. 2. Зависимости $V_{\text{своб}}$ от M_c для различных систем. а: 1 – полибутадиен–толуол [8], 2 – натуральный каучук–бензол [3], 3 – полихлоропрен–толуол [8]; б: 1 – полибутадиен–циклогексан [7], 2 – полистирол–хлорбензол [6]; в: натуральный каучук в растворителях: 1 – этилацетат [3], 2 – метилэтилкетон [3], 3 – ацетон [3]; г: полистирол–циклогексан [6]. $T = 333$ (1), 313 (2) и 293 К (3).

Экстраполяцией графиков зависимостей $\alpha - M_c$ к $M_c \rightarrow 0$ определяли величины $m_{\text{связ}}/m_0$ и $V_{\text{связ}}/V_0$, и рассчитывали число молекул растворителя, связанное звеном полимера (число сольватации).

На рис. 1 представлены графики зависимостей $\alpha - M_c$ для ряда систем полимер–растворитель. Видно, что для всех систем зависимость α от M_c прямолинейна. Величины α рассчитывали по данным работ [3–8], при расчете использовали значения плотностей полимеров и растворителей, приведенные в литературе [9, 10]. Определенные числа сольватации макромолекул даны в таблице. Видно, что для изученных систем число молекул растворителя, связанное звеном полимера, изменяется от 0 до 5.5, что хорошо согласуется с результатами, полученными другими методами

[1]. С увеличением термодинамического качества растворителя (с уменьшением χ) число сольватации возрастает. В таблице также представлены дипольные моменты макромолекул (в расчете на звено) и молекул растворителей. Как видно, звено макромолекулы неполярного ПБ связывает ~1 молекулу неполярного растворителя циклогексана ($\nu = 0.9$) и ~2 молекулы более полярного растворителя – толуола. Большая величина числа сольватации для толуола обусловлена тем, что наряду с дисперсионным межмолекулярным взаимодействием возможно образование π -комплексов между π -электронами двойных связей звеньев макромолекул и бензольных ядер молекул толуола [12]. Замена атома водорода на хлор в звене макромолекулы ПБ приводит к возникновению дипольного момента ($\mu_2 = 1.46$ Д). Следовательно, в системе

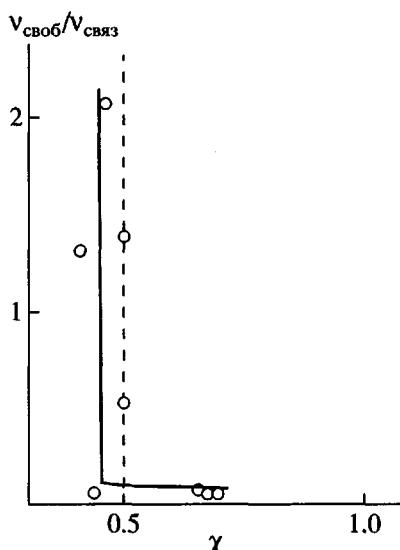


Рис. 3. Зависимость $V_{\text{своб}}/V_{\text{связ}}$ — χ для систем сшитый полимер—растворитель ($M_c = 5 \times 10^3$).

полихлоропрен–толуол имеет место и диполь–дипольное взаимодействие между звеньями полимера и молекулами растворителя, что проявляется в увеличении числа сольватации по сравнению с системой ПБ–толуол.

В исследованных растворах неполярного ПС ($\mu_2 = 0$ Д) звенья макромолекул в наибольшей степени сольватированы молекулами хлорбензола. Вероятно, это обусловлено возникновением π -комплексов между бензольными ядрами молекул компонентов. Наряду с этим, π -электроны бензольного ядра звена макромолекулы способны взаимодействовать с $3d$ свободными орбиталями атома хлора, входящего в состав хлорбензола, с образованием комплексов [12]. В системах ПС–*трет*–бутилакетат и ПС–циклогексан образование π -комплексов маловероятно, и в результате только дисперсионного взаимодействия звено полимера связывает меньшее число молекул растворителя ($v = 0.8–1.5$).

При растворении малополярного полизопрена в неполярном бензоле звено цепи связывает ~ 1 молекулу растворителя ($v = 0.75$), что обусловлено как дисперсионным взаимодействием, так и возможностью образования π -комплексов между π -электронами двойных связей в звеньях и π -электронами молекул бензола [12]. Растворение полизопрена в полярных растворителях (МЭК, этилацетат) не сопровождается образованием π -комплексов и, как следствие, наблюдается уменьшение чисел сольватации. В случае наиболее по-

лярного ацетона звенья макромолекул полизопрена практически не сольватированы ($v = 0.04$).

С использованием уравнения (1) были рассчитаны количества свободного растворителя в гелях полимеров разной степени сетчатости. Результаты приведены на рис. 2 и в таблице. Из рис. 2 следует, что с уменьшением плотности сетки (увеличением M_c) количество свободного растворителя возрастает. При этом величина $\Delta V_{\text{своб}}/\Delta M_c$ тем больше, чем выше термодинамическое качество растворителя (меньше χ).

На рис. 3 приведена зависимость $V_{\text{своб}}/V_{\text{связ}}$ от χ для изученных систем полимер–растворитель. Видно, что при переходе через значение $\chi = 0.5$ (θ -условия) величина $V_{\text{своб}}/V_{\text{связ}}$ резко возрастает.

Авторы благодарят И.В. Зарудко за участие в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. McKenna B., Flynn M., Chen Y. // Polym. Commun. 1988. V. 29. № 9. P. 272.
3. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В. // Высокомол. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1043.
4. Вшивков С.А., Раков К.В., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 618.
5. Rehage G. // Kunststoffe. 1963. В. 53. № 9. S. 605.
6. Hausler K.G., Zander P., Arndt K.-F., Stepto R.F.T. // Acta Polymerica. 1987. В. 38. № 9. S. 521.
7. Lange H. // Colloid and Polym. Sci. 1986. V. 264. № 6. P. 488.
8. Вшивков С.А., Зарудко И.В., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 11. С. 1916.
9. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
10. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник: Л.: Химия, 1991.
11. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974.
12. Тагер А.А. Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург. Изд-во Уральского гос. ун-та, 1993.

Solvation of Polymers in Gels**S. A. Vshivkov and E. V. Rusinova***Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia*

Abstract—For a number of polymer–solvent systems, the solvation numbers of macromolecular units were derived from the data on the swelling of network polymers. A variation in the ratio between the bound and free solvents in polymer gels as a function of the network density of polymer and the thermodynamic quality of solvent was analyzed.