

АНАЛИЗ ПРИЧИН ГЕТЕРОФАЗНОСТИ ГЕЛЕЙ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ.

Ферапонтов Н.Б., Токмачев М.Г. Гагарин А.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

e-mail: n.ferapontov@phys.chem.msu.ru; тел.: (495)-939-4019

При взаимодействии гидрофильных полимеров с водой они сначала набухают, а потом в большинстве случаев растворяются, образуя раствор. Однако довольно часто растворение останавливается на стадии набухания. Прекращение растворения происходит из-за существующих между полимерными молекулами связей (сшивок). Эти сшивки ограничивают расстояние между полимерными цепями и тем самым препятствуют растворению полимера. Природа связей может быть различной.

Находясь в равновесии с водяным паром, все гидрофильные полимеры сорбируют воду. Количество сорбированной воды зависит как от природы полимера, так и от относительного давления пара и описывается изотермой сорбции. Сорбция воды сшитыми полиэлектролитами сопровождается появлением в них электропроводности. Так как ни сухой полимер, ни вода проводниками тока не являются, то появление электропроводности может быть связано только с диссоциацией ионообменных групп полимера. Кроме того, возникновение электропроводности говорит о том, что сорбция воды полимером сопровождается образованием одного общего объема. Этот объем обладает всеми необходимыми свойствами раствора, поэтому далее будем называть набухший в паре полимер раствором полимера (РП).

При погружении полимера в воду его объем увеличивается. Однако увеличение количества воды в полимере не связано с изменением концентрации РП. Оно происходит в результате образования в полимере новой фазы – фазы воды или (в общем случае) фазы внешнего раствора.

Известно, что свойства полярных групп в полимерах практически не отличаются от свойств низкомолекулярных соединений (НМС), природа и строение которых соответствуют строению мономерного звена полимера. Одинаковым будет и их поведение при взаимодействии с водой и водяным паром. На этом основании предложено оценивать вклад влияния полимерной цепи и объемной полимерной сетки

на количество и активность воды в РП путем сравнения данных о равновесии в системах: РП – пар и раствор мономерного аналога – пар.

Из условий межфазового равновесия следует, что относительное давление водяного пара над водным раствором тождественно равно активности воды в этом растворе. Следовательно, если при одинаковых давлении и температуре давление пара над РП и раствором его мономерного аналога одинаково, то одинаковы и активности воды в этих растворах. Однако простое сравнение этих величин говорит о том, что концентрации таких растворов, а, значит, и активности воды в них заметно различаются.

В работе проанализирована причина такого различия. Показано, что наличие полимерной цепи и объемной полимерной сетки не только препятствует растворению полимера, но и ограничивает сорбцию воды. Установлено, что при одних и тех же внешних условиях концентрация РП больше, чем концентрация раствора его мономерного аналога, а активность воды в фазе РП связана с относительным давлением пара над РП константой распределения воды.

Различия в свойствах воды в растворах полимера и мономера объясняются влиянием природы полимерной молекулы. Точнее, влиянием того, что в полимерных цепях расстояния между полярными группами фиксированы, а это означает, что существует предельная минимальная концентрация РП, определяемая этим расстоянием. Кроме того, расположение полярных групп в полимере более упорядочено, и они менее подвижны, чем в обычном растворе.

Для полиэлектролитов на основе стирола, сшитого дивинилбензолом (ДВБ), величина константы зависит от количества ДВБ в полимере. Однако количество сшивающего агента не всегда влияет на величину константы распределения воды. Например, набухаемость линейного ПВС и ПВС, сшитого эпихлоргидрином (ЭХГ), одинакова. Причину такого поведения полимеров можно объяснить влиянием длины молекулы сшивающего агента.

В докладе показано, как можно вычислить константу распределения воды между фазой РП и внешней фазой, если известны изотерма сорбции воды полимером и зависимость концентрации НМС от активности воды в растворе мономерного аналога этого полимера. Приведены уравнения, описывающие эти кривые, и иллюстрирующие связь между активностью воды в фазе РП и активностью воды во внешней фазе.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой научно-технической программы – ЦНТП 2007-3-1,3-07-12-061.