

Растворы полимеров

При взаимодействии полимеров с низкомолекулярными жидкостями (растворителями) возможно образование истинных или коллоидных растворов. Признаки истинных и коллоидных растворов (табл.).

Истинный раствор	Коллоидный раствор
<i>Молекулярная или ионная дисперсность</i> (в растворе отдельные макромолекулы или макроионы)	<i>Коллоидная дисперсность</i> (в растворе частицы полимера различного размера)
<i>Наличие высокого сродства между полимером и растворителем, что проявляется в их физическом взаимодействии</i> (действуют водородные связи и/или силы Ван-дер-Ваальса)	<i>Отсутствие или не высокое сродство между полимером и растворителем;</i> <i>Отсутствие или слабое физическое взаимодействие между компонентами</i>
<i>Самопроизвольное образование</i>	<i>Не самопроизвольное образование</i>
<i>Однофазность, отсутствие границы раздела фаз</i>	<i>Двухфазность</i> (дисперсионная среда и дисперсная фаза), наличие границы раздела фаз
<i>Агрегативная устойчивость, что проявляется в сохранении степени дисперсности во времени</i>	<i>Агрегативная неустойчивость, что проявляется в уменьшении степени дисперсности во времени</i>

Взаимодействие полимера с растворителем начинается с набухания.

Набухание – это самопроизвольный процесс поглощения низкомолекулярного растворителя полимером, сопровождающийся увеличением его массы и объема. В процессе набухания различают две стадии.

Первая - односторонняя диффузия молекул растворителя в объем полимера, физическое взаимодействие с макромолекулами (сольватация функциональных групп макромолекул, рис.), сопровождающееся разрывом слабых межмолекулярных связей; образец полимера значительно увеличивается в объеме.

Вторая – медленная диффузия макромолекул в объем растворителя.

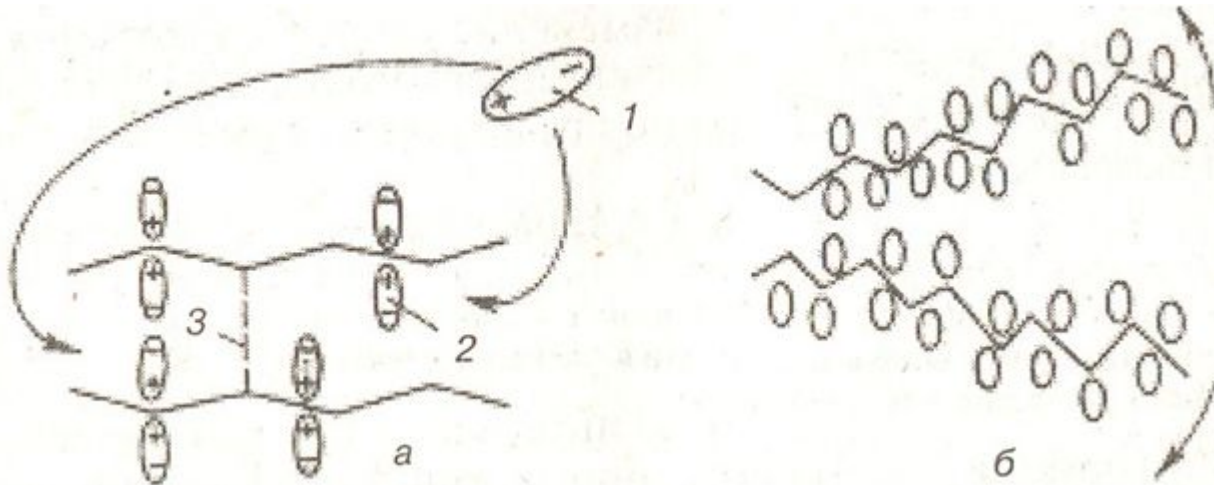


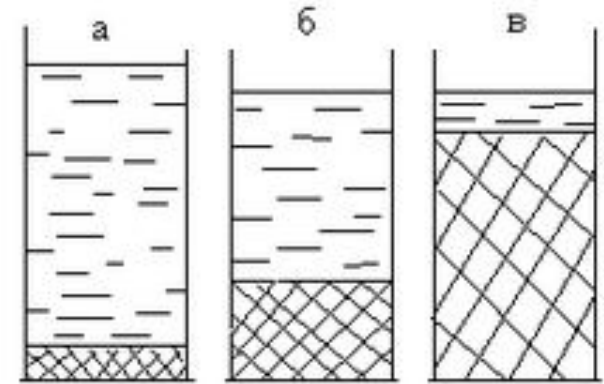
Рисунок - Первая (а) и вторая (б) стадии процесса набухания:

1 – полярные молекулы растворителя, 2 – полярные молекулы растворителя, сольватирующие функциональные группы полимера, 3 – межмолекулярные связи между макромолекулами

В соответствии с первой и второй стадиями различают ограниченное и неограниченное набухание.

Ограниченное набухание заканчивается первой стадией, самопроизвольного растворения полимера не происходит, так как цепи не могут быть полностью отдалены друг от друга; образуются две сосуществующие фазы: набухший полимер и чистый растворитель. Фазы разделены поверхностью раздела и находятся в равновесии.

а – система полимер-растворитель до набухания;
б, в – ограниченное набухание полимера
в растворителе



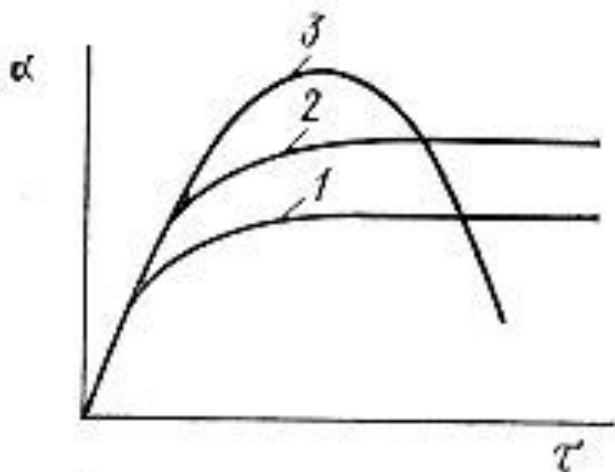
Неограниченное набухание сопровождается самопроизвольным растворением, т.е. образованием истинного раствора полимера. При медленной диффузии макромолекул в объем растворителя сначала возникает слой более разбавленного раствора, сосуществующий со слоем более концентрированного. Постепенно концентрации слоев выравниваются, образуется истинный раствор.

Способность полимера к набуханию оценивается степенью набухания α (%), представляет собой отношение массы или объема поглощенной полимером жидкости к единице массы или объема полимера:

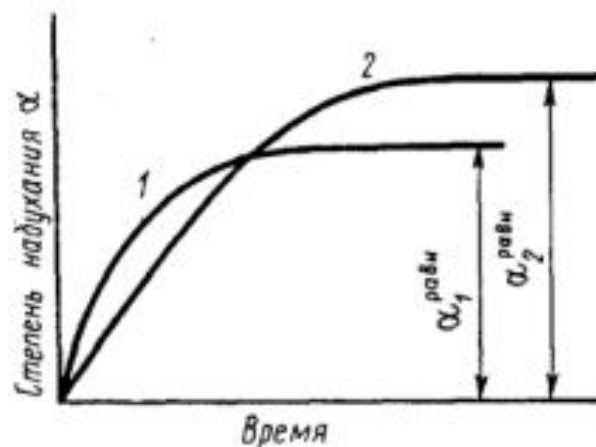
$$\alpha = (m - m_0) / m_0 = (V - V_0) / V_0,$$

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

Кинетические кривые набухания $\alpha = f(t)$



Кинетика набухания полимеров:
 1 и 2 - ограниченное набухание при
 $T_1 < T_2$; 3 - неограниченное набухание



Кинетика набухания полимеров:
 1 – быстро набухающий образец;
 2 – медленно набухающий образец

Факторы, определяющие набухание и растворение полимеров:

- 1) природа полимера и растворителя (или его паров);
- 2) гибкость цепи полимера;
- 3) молекулярная масса полимера;
- 4) надмолекулярная структура полимера;
- 5) наличие поперечных химических связей в полимере;
- 6) температура системы.

Природа полимера и растворителя.

Линейные, слаборазветвленные неполярные полимеры (ПИБ, СКИ, СКД) хорошо набухают и растворяются в углеводородах (бензол, толуол, бензин); не растворяются в полярных органических растворителях (кетоны, спирты, вода).

Полярные полимеры (ПММА, ПАН, ПВС, ПА) хорошо растворяются в жидкостях близких к ним по полярности (амидные растворители, спирты, кетоны), не растворяются в углеводородах.

С точки зрения термодинамики способность полимера к самопроизвольному растворению (при постоянных T и P) определяется соотношением

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S$$

где ΔG – изменение свободной энергии Гиббса в системе полимер-растворитель, ΔU , ΔS – изменение внутренней энергии, энтропии системы.

Самопроизвольное растворение полимера происходит при уменьшении свободной энергии системы, т.е. $\Delta G < 0$, при этом:

- энтропия системы при самопроизвольных процессах, как правило, возрастает, поэтому $T\Delta S$ увеличивается, что способствует растворению;
- изменение ΔU зависит от энергии межмолекулярных взаимодействий полимер-растворитель, полимер-полимер и растворитель-растворитель.

Если взаимодействие *полимер-растворитель* $>$ *полимер-полимер* или *растворитель-растворитель*, то $\Delta U < 0$; способствует растворению;

Если взаимодействие *полимер-растворитель* $<$ *полимер-полимер* или *растворитель-растворитель*, то $\Delta U > 0$; наличие или отсутствие растворения зависит от соотношения ΔU и $T\Delta S$.

Гибкость цепи полимера.

Полимеры с гибкими цепями легче набухают, т.к. тепловое движение сегментов способствует проникновению молекул растворителя в объем полимера (I стадия), а также легче диффундируют в растворитель, поскольку диффузия осуществляется путем последовательных перемещений сегментов макромолекул (II стадия).

Молекулярная масса полимера.

Чем выше ММ макромолекул (длиннее цепи), тем больше энергия взаимодействия между ними; тем больше требуется энергии для их разделения. В ряду полимергомологов способность к растворению в одном и том же растворителе снижается.

Надмолекулярная структура.

Кристаллические полимеры набухают и растворяются гораздо хуже, чем аморфные из-за достаточно сильного межмолекулярного взаимодействия и плотной упаковки макромолекул в кристаллической фазе.

Наличие поперечных связей в полимере.

Даже небольшое количество поперечных связей препятствует отделению макромолекул друг от друга и их диффузии в растворитель. Редко сшитые полимеры только набухают, а густо сшитые полностью теряют способность набухать.

Температура растворения.

Для большинства полимеров способность набухать и/или растворяться увеличивается с повышением температуры.

Количественные характеристики термодинамического сродства полимера и растворителя:

1. Параметр растворимости, δ , $(\text{МДж}/\text{м}^3)^{1/2}$
2. Свободная энергия смешения, $\Delta G_{\text{см}}$
3. Изменение химического потенциала растворителя, $\Delta\mu$
4. Величина второго вириального коэффициента, A_2 , $\text{м}^3 \cdot \text{моль}/\text{кг}^2$
5. Параметр взаимодействия Флори-Хаггинса, χ

Параметр растворимости, δ $(\text{МДж}/\text{м}^3)^{1/2}$ – характеризует плотность энергии когезии (ПЭК), которая является мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия в веществе. ПЭК, $\text{МДж}/\text{м}^3$ количественно определяется

$$\text{ПЭК} = \frac{E_{\text{исп}}}{V}$$

где $E_{\text{исп}}$ – энергия, необходимая для полного испарения вещества;
 $V_{\text{мол}}$ – молекулярный объем вещества.

Параметр растворимости δ $(\text{МДж}/\text{м}^3)^{1/2}$

$$\delta = \sqrt{\text{ПЭК}} = \sqrt{E_{\text{исп}}/V_{\text{мол}}}$$

Параметры растворимости растворителей известны, сведены в справочники.

Растворитель	δ (МДж/м ³) ^{1/2} [(кал/см ³) ^{1/2}]
н-Пентан	14,3 (7,0)
н-Гептан	15,1 (7,4)
Толуол	18,2 (8,9)
Тетрагидронафталин	19,4 (9,5)
о-Дихлорбензол	20,6 (10,1)
1-Бромнафталин	21,7 (10,6)
Нитроэтан	22,7 (11,1)
Ацетонитрил	24,3 (11,8)
Нитрометан	26,0 (12,7)
2-Этилгексанол	19,4 (9,5)
Метилизобутилкарбинол	20,4 (10,0)
2-Этилбутанол	21,5 (10,5)
н-Пентанол	22,8 (10,9)
н-Бутанол	23,3 (11,4)
н-Пропанол	24,3 (11,9)
Этанол	26,0 (12,7)
Метанол	29,6 (14,5)

Параметры растворимости полимеров определяются косвенно: $\delta_{\text{п}} = \delta_{\text{ж}}$, где $\delta_{\text{ж}}$ – параметр растворимости жидкости в котором степень набухания полимера максимальна.

Лучшим растворителем для данного полимера, как правило, является жидкость с близким значением параметра растворимости.

δ для ФФС; СКИ – 23,5; 18,8 (МДж/м³)^{1/2} соответственно. Растворитель ?

Свободная энергия смешения $\Delta G_{\text{см}}$.

Самопроизвольное растворение полимера (или взаимное смешение компонентов) при постоянных T и P определяется условием:

раствор полимера должен обладать меньшей свободной энергией, чем сумма свободных энергий исходных компонентов (полимера и растворителя):

$$G_{\text{р-ра}} < \sum G_i^0 n_i$$

где $G_{\text{р-ра}}$ - свободная энергия раствора полимера; $\sum G_i^0 n_i$ - сумма свободных энергий компонентов, где G_i^0 - свободная энергия 1 моль i -го компонента, n_i - количество молей.

Разность между этими величинами называют свободной энергией смешения:

$$\Delta G_{\text{см}} = G_{\text{р-ра}} - \sum G_i^0 n_i$$

При самопроизвольном растворении свободная энергия смешения является величиной отрицательной $\Delta G_{\text{см}} < 0$.

“Хорошие” растворители (высокое термодинамическое сродство) - большие отрицательные значения $\Delta G_{\text{см}}$.

“Плохие” растворители - $\Delta G_{\text{см}} \approx 0$ или $\Delta G_{\text{см}} > 0$

Изменение химического потенциала растворителя, $\Delta \mu$

О термодинамическом сродстве полимера и растворителя можно также судить по изменению химического потенциала i -го компонента (полимера или растворителя) в процессе растворения. Условие самопроизвольного растворения – существенное уменьшение μ_i , т.е.

$$\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0$$

$$\Delta \mu_i < 0$$

где μ_i^0 – химический потенциал i -го компонента до растворения.

“Хорошие” растворители - при взаимодействии с полимером достигаются большие отрицательные значения $\Delta \mu_i$.

“Плохие” растворители – $\Delta \mu_i \approx 0$ или $\Delta \mu_i > 0$

На практике экспериментально определяют изменение химического потенциала растворителя $\Delta \mu_p$:

- измерением давления пара растворителя над раствором полимера;
- измерением осмотического давления разбавленных растворов полимера.

Давление пара над растворами полимеров.

Измеряемое над раствором полимера давление пара является давлением пара растворителя, так как полимер не переходит в парообразное состояние.

Изменение химического потенциала растворителя для реального раствора описывается уравнением:

$$\Delta \mu_1 = RT \ln p_1/p_1^0,$$

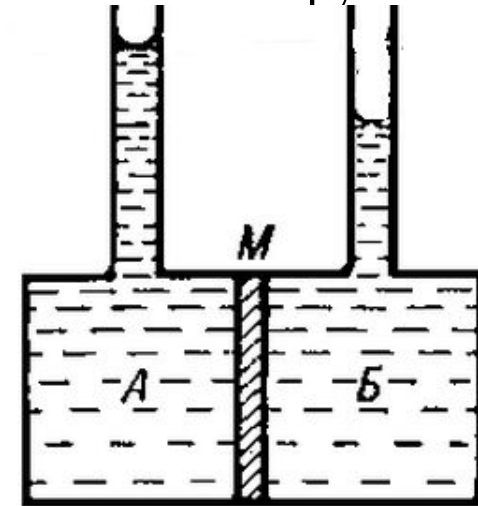
где p_1 и p_1^0 – давление пара растворителя над раствором полимера и над чистым растворителем.

1. Если давление пара растворителя над раствором полимера меньше, чем над чистым растворителем $p_1 < p_1^0$, то это означает уменьшение числа молекул растворителя в паровой фазе и свидетельствует о хорошем взаимодействии между растворителем и полимером; $\ln p_1/p_1^0 < 0$, $\Delta \mu_1 < 0$ растворение происходит самопроизвольно.
2. В противном случае $p_1 > p_1^0$, то это значит, что молекулы растворителя стремятся перейти в парообразное состояние в большем количестве, чем в чистом растворителе и свидетельствует о слабом взаимодействии полимера и растворителя; $\ln p_1/p_1^0 > 0$ и $\Delta \mu_1 > 0$ самопроизвольного растворения не происходит.

Осмотическое давление растворов полимеров.

Если разделить раствор полимера в хорошем растворителе (А) и чистый растворитель (Б) полупроницаемой перегородкой, через которую могут диффундировать только молекулы растворителя, то вследствие неравенства химических потенциалов растворителя по обе стороны перегородки его молекулы начнут перемещаться в раствор, оказывая дополнительное гидростатическое давление на стенки ячейки А и перегородку. Это давление, называемое осмотическим π . Дополнительное давление компенсируется поднятием жидкости в капилляре.

Т.о. стремление молекул растворителя к самопроизвольному проникновению в раствор, вызванное неравенством химических потенциалов $\mu_1 < \mu_1^0$ можно оценить величиной осмотического давления



Чем выше осмотическое давление, тем выше термодинамическое сродство между компонентами, тем более хорошим является растворитель для данного полимера.

В разбавленных растворах НМС осмотическое давление линейно зависит от концентрации растворенного вещества (закон Вант-Гоффа):

$$\pi = cRT,$$

где c – концентрация растворенного вещества.

В разбавленных растворах полимеров осмотическое давление возрастает не пропорционально их концентрации, а значительно быстрее.

Поэтому используется уравнение Ван-дер-Ваальса в виде вириального разложения концентрации c по степеням:

$$\pi = RT(A_1c + A_2c^2 + A_3c^3 + \dots)$$

$$\text{или } \pi/c = RT(A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots),$$

где c – концентрация полимера в растворе; A_1, A_2, A_3 – первый, второй, третий вириальные коэффициенты, которые зависят от размеров, формы макромолекул.

Первый вириальный коэффициент связан с ММ: $A_1 = 1/M$

Второй вириальный коэффициент зависит от термодинамического сродства полимера и растворителя.

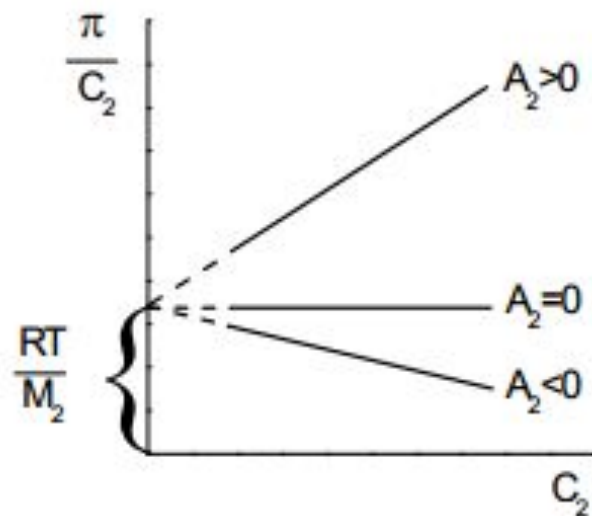
Третий и последующий члены степенного ряда – мало влияют на π . Тогда:

$$\pi/c = RT/M + A_2c$$

Количественно величина второго вириального коэффициента может быть определена графически при измерении осмотического давления серии разбавленных растворов полимеров и построении зависимости $\pi/c=f(c)$ – прямая линия, наклон которой - второй вириальный коэффициент.

Для растворов одного и того же полимера в различных растворителях зависимость $\pi/c=f(c)$ выражается серией прямых, исходящих из одной точки; наклон прямых определяется значением второго вириального коэффициента A_2 .

если $A_2 > 0$ – растворитель хороший,
если $A_2 < 0$ – растворитель плохой,
если $A_2 = 0$ идеальный растворитель,
т.е. такой растворитель, который не влияет
на форму макромолекул.



Параметр взаимодействия Флори-Хаггинса, χ

Параметр Флори-Хаггинса χ - безразмерный параметр, является мерой термодинамического сродства полимера и растворителя.

Параметр χ рассчитывают из экспериментальных данных по понижению давления пара над растворами полимеров либо по осмотическому давлению растворов полимеров. В последнем случае параметр Флори - Хаггинса связан с A_2 соотношением

$$A_2 = \rho_1 / M_1 \rho_2^2 (1/2 - \chi),$$

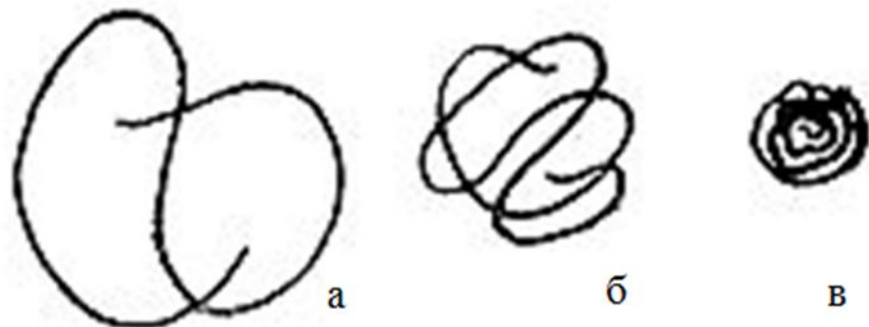
где A_2 – значение второго вириального коэффициента, найденное графически; ρ_1, M_1 – плотность и молекулярная масса растворителя, ρ_2 – плотность полимера

Термодинамическое сродство наблюдается при $\chi < 1/2$

Значения параметра Флори - Хаггинса χ_1 для различных систем полимер – растворитель

Полимер	растворитель					
	Бензол	Толуол	Цикло-гексан	Диоксан	Ацетон	Хлор-бензол
Полиэтилен	0,360	0,280	-0,02	-0,05	-	-
Полиизобутилен	0,741	0,488	0,390	-	-	-
Полистирол	0,440	0,456	0,523	0,715	0,720	0,454
Полиметилметакрилат	0,437	0,452	-	0,424	0,478	-
Поливинилацетат	0,390	-	-	0,407	0,416	-
Поливинилхлорид	0,770	-	-	0,457	0,615	0,506
Полидиметилсилоксан	0,481	0,455	0,429	-	-	0,477
Натуральный Каучук	0,421	0,393	0,394	0,600	1,360	0,440
Сополимер стирола и изобутилена (88:12)	0,418	-	0,482	-	-	-

Конформации макромолекул в растворе зависят от природы растворителя.



В термодинамически хорошем растворителе, где $A_2 > 0$, $\chi < \frac{1}{2}$ макромолекулы имеют конформацию очень рыхлого клубка (а);

в идеальном растворителе, где $A_2 = 0$, $\chi = \frac{1}{2}$ - статистического клубка (б);

в термодинамически плохом растворителе, где $A_2 < 0$, $\chi > \frac{1}{2}$ - плотной глобулы (в).

Пластификация полимеров.

Пластификация полимеров - введение низкомолекулярных веществ (пластификаторов), облегчающих переработку материала и придающих ему морозостойкость. Введение пластификаторов увеличивает гибкость макромолекул и подвижность надмолекулярных структур.

Количественно пластификация оценивается снижением T_c и T_T полимеров, при этом:

снижение T_c полимеров означает повышение морозостойкости, т.е. улучшение эксплуатационных свойств;

снижение T_T означает улучшение технологических свойств, повышение безопасности переработки, т.к. у некоторых полимеров T_T близка к температуре разложения.

При введении в полимер пластификатора закономерно понижаются и T_c и T_T . Однако при введении больших количеств пластификатора, более 30 % (объемн.) T_T снижается сильнее, что приводит к сужению интервала $T_T - T_c$, и, соответственно, к сужению температурного интервала высокоэластичности.

По агрегатному состоянию пластификаторы:

- высококипящие, малолетучие жидкости;
- твердые вещества с невысокой температурой размягчения, которые в процессе переработки находятся в размягченном состоянии.

При наличии т/д сродства между полимером и пластификатором происходит молекулярное диспергирование, т.е. полимер самопроизвольно набухает в пластификаторе, неограниченно совместим с полимером.

Если пластификатор не имеет сродства к полимеру, то самопроизвольно не проникает в полимер, но может быть коллоидно диспергирован с затратой механической энергии.

Для оценки термодинамического сродства между полимером и пластификатором следует рассчитать величину $\Delta \mu_1$ (изменения химического потенциала пластификатора). Для этого необходимо измерить давление пара пластификатора над системой полимер-пластификатор. В соответствии с этим пластификаторы делятся на пластификаторы-растворители (в которых данный полимер неограниченно растворяется) и пластификаторы нерастворители (в которых полимер ограниченно набухает).

Механизм пластификации.

Различают:

- внутripачечную (внутриструктурную)
- межпачечную (межструктурную) пластификацию.

Внутripачечная пластификация сопровождается молекулярным смешением компонентов, при этом происходит резкое уменьшение вязкости полимера и увеличение гибкости его цепей. Основное условие внутripачечной пластификации высокая т/д совместимость полимера и пластификатора.

Межпачечная пластификация наблюдается при использовании пластификатора, который не совместим или ограниченно совместим с полимером. В случае межпачечной пластификации молекулы пластификатора располагаются на поверхности надмолекулярных структур, создавая поверхностную смазку и увеличивая тем самым подвижность структур. При этом количество вводимого пластификатора составляет доли процента.

Теории пластификации.

Попытки теоретически обосновать механизм внутримолекулярной пластификации предпринимались Журковым, Каргиным и Малинским.

В случае полярного полимера пластифицирующее действие полярного пластификатора заключается в сольватации полярных групп полимера молекулами пластификатора, при этом снижается межмолекулярное взаимодействие и температура стеклования. Понижение температуры стеклования пропорционально числу молей введенного пластификатора:

$$\Delta T_c = K \cdot m,$$

где K – коэффициент пропорциональности, m – число молей пластификатора.

Эта зависимость была установлена Журковым, поэтому – правило Журкова или правило мольных долей. Это правило соблюдается только для полярных полимеров.

В случае неполярных и малополярных полимеров пластификация заключается не в экранировании функциональных групп, а в увеличении свободного объема в полимере, что ведет к увеличению конформационных превращений полимерных цепей и снижению температуры стеклования.

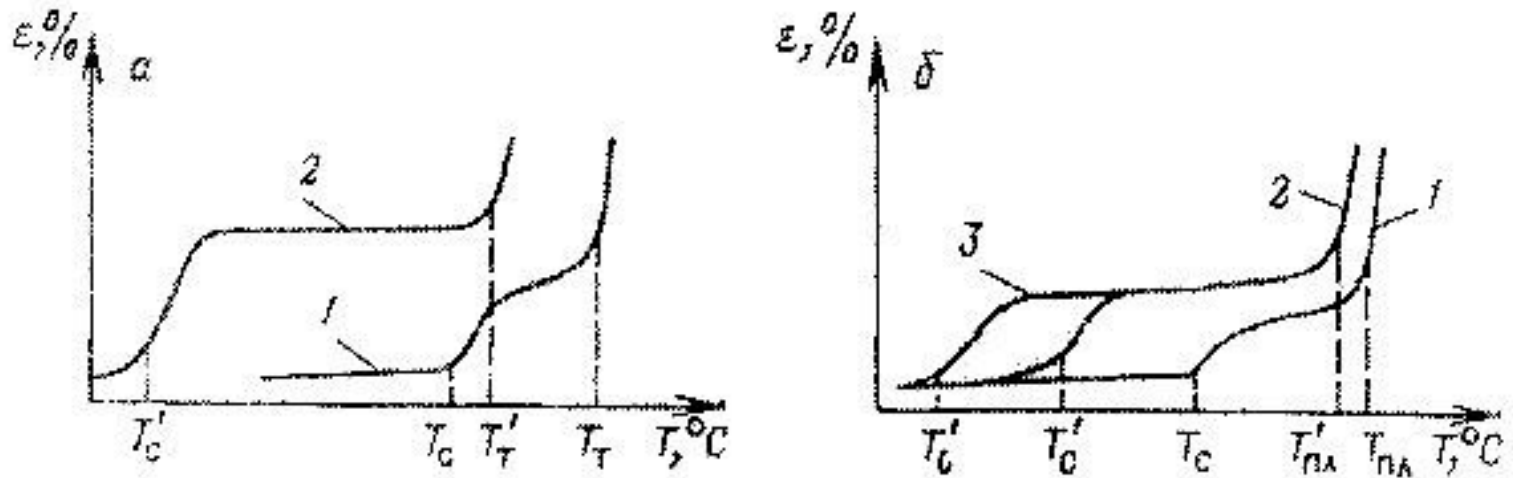
Понижение температуры стеклования пропорционально объемной доле пластификатора (правило Каргина-Малинского):

$$\Delta T_c = K * \phi,$$

ϕ - объемная доля пластификатора.

Понижение температуры стеклования в этом случае зависит от размера и формы молекул пластификатора. Правило справедливо только для ряда неполярных или малополярных полимеров.

Результаты пластификации иллюстрируются с помощью термомеханических кривых



Термомеханические кривые для непластифицированного (1) и пластифицированного полимеров (2, 3):

а – аморфный полимер; *б* – кристаллизующийся полимер со степенью кристалличности α_1 (2) и α_2 (3), при этом $\alpha_1 > \alpha_2$.

Требования к пластификаторам:

1. Должны имеют оптимальные размеры, обеспечивающие с одной стороны, их проникновение между молекулами полимера и максимальное понижение температуры стеклования, и, с другой, - достаточно высокую температуру кипения.
2. Должны иметь удлиненную форму и способностью к конформационным превращениям.
3. Должны совмещаться с полимером, но не обязательно полностью растворяться. Предел совместимости должен быть таким, чтобы сохранялась т/д устойчивость пластифицированной системы в интервале температур, охватывающем температуры переработки, хранения и эксплуатации.
4. Пластификатор должен иметь по возможности меньшую вязкость для облегчения введения в полимер.