

И.И. Осовская, А.В. Смирнова,

Г.Ю. Хамитова

**ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ГЛАВЫ
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Санкт-Петербург

2017

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

И.И. Осовская, А.В. Смирнова, Г.Ю. Хамитова

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ГЛАВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Санкт-Петербург
2017

УДК 678 (075)
ББК 35.71я 7
О 352

Осовская И.И., Смирнова А.В., Хамитова Г.Ю. Дополнительные главы технологии полимерных материалов. Растворы полимеров: учебное пособие. / ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2017.-35с.

Учебное пособие содержит материал, необходимый для изучения дисциплины «Переработка и применение полимеров».

Предназначено для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Химическая технология».

Рецензент: доцент кафедры органической химии, канд. хим. наук Е.Ю. Евдокимов А.Н.

Рекомендовано методической комиссией Института технологии ВШТЭ

Корректор и техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2017. поз.40

Подп. к печати 27.02.17. Формат 60х84/16. Бумага тип. №1. Печать офсетная. Печ.л. 2,25; уч.-изд. л. 2,25 Изд. № 40.

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна. 198095 Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

© Высшая школа технологии и энергетики
Санкт-Петербургского государственного
университета промышленных технологий
и дизайна, 2017

© Осовская И.И., Смирнова А.В.,
Хамитова Г.Ю., 2017

Оглавление

Введение -----	4
1. Общая характеристика полимеров -----	5
1.1. Классификация полимеров-----	6
1.2. Структурные превращения полимеров-----	10
1.3. Гибкость макромолекул-----	13
2. Взаимодействие полимера с растворителем -----	15
2.1. Набухание полимеров -----	15
2.2. Стадии процесса набухания -----	17
2.3. Механизм процесса набухания -----	18
2.4. Контракция -----	20
2.5. Теплота набухания-----	20
2.6. Давление набухания-----	21
2.7. Растворение полимеров -----	22
2.8. Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров --	25
3. Лабораторные работы -----	29
Заключение -----	32
Библиографический список -----	33

Введение

Одним из самых важных и сложных вопросов физической химии является вопрос о причинах взаимной растворимости веществ. Не одно поколение учёных пыталось раскрыть сложные процессы, происходящие при растворении, одна теория растворов сменяла другую. Но и сегодня порою не всегда получается объяснить, почему вещества самопроизвольно смешиваются или не смешиваются, а тем более предсказать это. Растворители – это соединения, которые при комнатной температуре и атмосферном давлении обычно представляют собой жидкости; они способны растворять другие вещества, не изменяя их химическую структуру.

Определение растворимости полимеров имеет большое практическое значение при их переработке, а также при исследовании особенностей их строения. Следует отметить, что значительное воздействие растворители оказывают на структурные характеристики, состав и строение полимерных покрытий.

Растворение полимера происходит, когда суммарная энергия взаимодействия полимерных молекул и молекул растворителя превышает энергию взаимодействия между молекулами полимера и между молекулами растворителя. Процесс растворения полимеров имеет характерную особенность: растворению обычно предшествует процесс набухания, сопровождающееся увеличением объёма полимера.

1. Общая характеристика полимеров

Полимер - это высокомолекулярное соединение, вещество с большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нескольких миллионов), состоит из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных группировок — составных звеньев, соединенных между собой химическими или координационными связями в длинные линейные (например, целлюлоза) или разветвленные (например, амилопектин) цепи, а также пространственные трёхмерные структуры.

Весь комплекс физических и химических свойств полимеров в существенной степени определяется химическим строением и характеристиками макромолекул (молекулярная масса, ММР, гибкость цепей, наличие разветвлений, сшивок, регулярность строения и др.), а также особенностями их агрегации — надмолекулярной структурой.

Свойства, характерные для полимеров:

- невозможность находиться в газообразном состоянии, не летучи и не способны перегоняться, так как температура кипения полимера всегда выше температуры разложения;
- не имеют точек плавления, а размягчаются постепенно в определенном температурном интервале;
- при растворении проявляют характерную особенность: растворению всегда предшествует набухание;
- растворы полимеров (даже разбавленные) имеют вязкость намного выше, чем более концентрированные растворы низкомолекулярных веществ;
- только у полимеров существует особое физическое состояние — высокоэластическое, отсутствующее у НМС;
- полимеры проявляют особые механические свойства: ведут себя одновременно как твердые тела и как жидкости и могут выдерживать большие напряжения до разрушения;

- из растворов некоторых полимеров, имеющих определенную степень полимеризации, при удалении растворителя образуются пленки и волокна.

1.1. Классификация полимеров

Полимеры классифицируют по разным признакам. Наиболее важное значение имеют классификации по происхождению и химическому составу.

По происхождению полимеры подразделяются:

1. на *природные полимеры*, содержащиеся в природных материалах и живых организмах или выделенные из них; Среди природных полимеров наибольшее значение для промышленного и бытового использования имеют природные волокна и натуральный каучук. Различают природные волокна растительного (хлопок, лен, джут) и животного происхождения (шерсть, шелк). Главным образом они используются для изготовления текстильных изделий. В основе природных растительных волокон лежит *целлюлоза*, химическое строение которой определяется формулой $(-C_6H_{10}O_5-)_n$. В основе волокон животного происхождения лежат белки общей формулы $(-NH-CH(R)-CO-)_n$, где радикалы боковой ветви R различны в каждом звене (статистический сополимер) и соответствуют 30-ти аминокислотам. Белок шерсти называют *кератином*; шелк состоит из смеси двух белков: *фиброина* и *серицина*. В отличие от кератина, они не содержат серы.
2. *искусственные полимеры*, получаемые из природных полимеров в результате химических превращений; Среди искусственных полимеров наибольшее значение имеют искусственные волокна: вискозные и ацетатные. Их получают из природных полимеров (древесная или хлопковая целлюлоза) путем химической переработки.
3. *синтетические полимеры*, получаемые синтезом из мономеров (низкомолекулярных соединений). Класс синтетических полимеров в

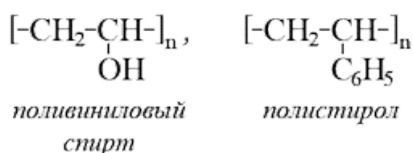
настоящее время является наиболее многочисленным благодаря успехам химии высокомолекулярных соединений. Источником мономеров, используемых для получения синтетических полимеров, являются, главным образом, углеводороды, производимые из нефти, природного газа и каменного угля.

По типу мономерных звеньев полимеры подразделяются на:

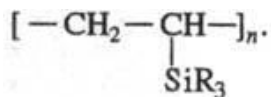
- *гомополимеры*, макромолекулы которых состоят из одинаковых звеньев,
- *гетерополимеры (сополимеры)*, макромолекулы которых образуются из двух или более видов мономерных звеньев.

По химическому составу полимеры подразделяются на:

1. *органические*, макромолекулы которых построены из атомов углерода;

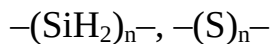


2. *элементоорганические* содержат в звене макромолекулы наряду с углеводородными группами неорганические фрагменты.



поли-1 -триалкилсилилэтилены

3. *неорганические*, макромолекулы которых не содержат углерода или содержат модификации полимерного углерода – алмаз и графит.



полисилан полисера

По поведению при нагревании полимеры делятся:

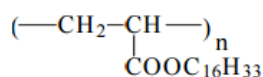
- на *термопластичные (термопласты)*. Термопласты при нагревании размягчаются, при охлаждении затвердевают, но сохраняют способность к размягчению при последующем нагревании.

- *термореактивные (реактопласты)*. Реактопласты при нагревании необратимо переходят в твердое неплавкое состояние.
- *Эластомеры*. В эту группу входят полимеры, находящиеся при температуре эксплуатации в высокоэластичном состоянии. К ним относятся каучуки – натуральный и синтетический, которые используют для получения резин.

По направлениям использования полимеры подразделяются на несколько групп. Наиболее многочисленную группу составляют полимеры, предназначенные для получения *пластических масс*. Группу *волоконобразующих полимеров* составляют полимеры природных волокон или используемые для получения химических волокон (искусственных и синтетических). Большинство из этих полимеров используется и для пластиков. Еще более условные группы *связующих и пленкообразующих полимеров*. Они являются основой лакокрасочных материалов. Связующие служат для получения клеев и клеевых композиций, а также высоконаполненных композиционных материалов.

По топологии (геометрии скелета макромолекулы) полимера подразделяют на:

- *Линейные*, основная цепь которых состоит из повторяющихся звеньев, соединённых друг с другом в линейную конструкцию.
- *Разветвленные*, основная цепь которых содержит произвольно расположенные боковые ответвления длиной от нескольких атомов до размеров, сопоставимых с длиной основной цепи. Предельным случаем разветвлённых полимеров являются *звездообразные полимеры*, макромолекулы которых представляют собой совокупность цепей, выходящих из одного центра. К разветвлённым относятся также гребнеобразные полимеры, содержащие короткие ответвления в каждом звене, например, полигексадецилакрилат:



Сшитые или сетчатые, состоящие из макромолекул, образующих пространственную сетку. Среди сшитых полимеров различают густо- и редкосшитые, резко различающиеся по своим свойствам. К сшитым иногда относят, так называемые, “лестничные” полимеры, две параллельные цепи которых соединены поперечными связями в каждом звене.

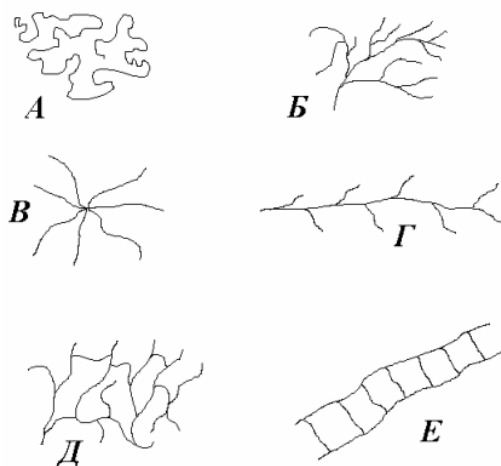


Рис.1. Схематическое изображение макромолекул различной топологии: А – линейный полимер; Б, В, Г – разветвленные; В – звездообразный; Г – гребнеобразный; Д, Е – сшитые; Е – лестничный.

По химическому составу элементарных звеньев различают *гомополимеры*, полученные из одного мономера, и *сополимеры*, образованные из двух или более различных мономеров. Макромолекулы сополимеров построены из мономерных звеньев различной химической природы. В зависимости от характера распределения мономерных звеньев сополимеры делят на нерегулярные (статистические), регулярные и градиентные. В статических сополимерах периодичность распределения мономерных звеньев отсутствует, и их структура может быть представлена как хаотическое сочетание мономерных звеньев типа А и В: ААВ АВВ АААВ. В регулярных сополимерах наблюдается строгая периодичность распределения звеньев. Примером этого могут служить чередующиеся сополимеры, построенные по типу: АВ АВ АВ АВ. Типичным представителем чередующихся сополимеров является синтетический сополимер стирола с малеиновым ангидридом. Строгая регулярность чередования звеньев характерна для биополимеров,

например, полипептидов – сополимеров α -аминокислот. В градиентных сополимерах реализуется плавное изменение содержания того или иного мономерного звена от одного до другого конца макромолекулы: АААВААВВВВВВ. Если в макромолекуле сополимера мономерные звенья образуют достаточно длинные непрерывные последовательности (блоки), такие соединения называют блок-сополимерами. В случае линейных блок-сополимеров блоки соединены в линейную конструкцию за счет ковалентной связи между концевыми звеньями каждого блока: (ААААА) n -(ВВВВВ) m . Если основная цепь полностью построена из мономерных звеньев типа А, а к неконцевым (внутренним) мономерным звеньям присоединены (привиты) блоки из мономерных звеньев типа В, то такие сополимеры носят название привитых блок-сополимеров.

1.2. Структурные превращения полимеров

Структурные превращения обусловлены внутренним вращением отдельных участков цепи макромолекул вокруг простых химических связей. Процесс имеет много общего с внутренним вращением в молекулах низкомолекулярных органических соединений. Молекула этана $\text{CH}_3\text{--CH}_3$, схематично изображенная на рис. 2а, представляет собой тетраэдрическую структуру метильных групп CH_3 . Поворот вокруг C--C связи требует затрат внутренней энергии, т.е. вращение вокруг C--C связей заторможено. Для осуществления поворота одной части молекулы относительно другой вокруг C--C связи молекула должна обладать потенциальной энергией U , зависящей от угла поворота φ вокруг оси внутреннего вращения. Образующиеся при этом различные устойчивые положения молекул называются поворотными изомерами. Переход из одного вида изомеризации в другой происходит в результате теплового движения очень быстро, с частотой порядка 10^{13} Гц. Поэтому о структурном составе молекул можно говорить лишь с вероятностных (статистических) позиций. На рис. 2б и 2в представлены возможные изомеры молекулы этана, вид сверху.

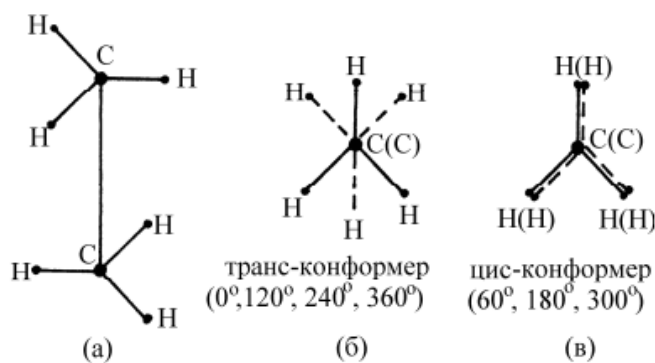


Рис. 2. Схематическое изображение молекулы этана (а) и ее возможные структуры ((б) и (в))

Минимуму потенциальной энергии, характеризующему термодинамически устойчивое состояние тела, отвечает транс-изомер (рис. 2б), когда атомы водорода наиболее удалены друг от друга, а максимуму – цис-изомер (рис. 2в). Переход из одного изомера в другой происходит за счет поворота метильных групп на угол 60°. При замене двух атомов водорода в молекуле этана на группу CH_3 получаем молекулу бутана: $\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{--CH}_2(\text{CH}_3)$

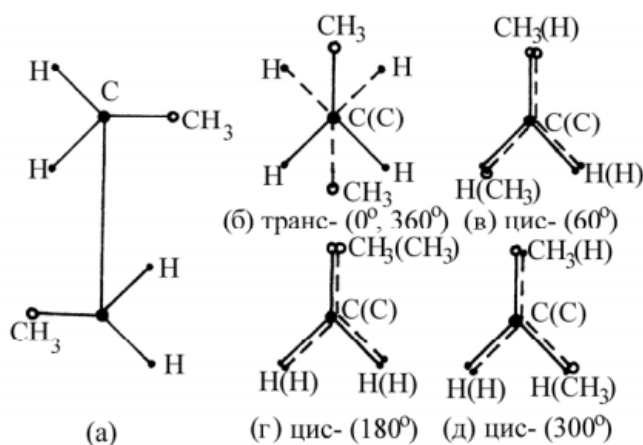


Рис. 3. Схематическое изображение молекулы бутана (а) и ее возможные цис-трансизомеры ((б)-(д))

Вращение вокруг C--C связи в молекуле бутана становится более заторможенным: метильная группа ограничивает существование определенных изомеров (рис. 3а). По-прежнему, энергетически наиболее выгоден транс-изомер (рис. 3б), когда метильные группы максимально удалены друг от друга, а наименее выгоден цис-изомер (рис. 3в, 3г и 3д). Звенья макромолекулы, например, ПП $(\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--})_n$ аналогичны

молекуле бутана. Переход из одной структуры макромолекулы ПП в другую, так же как и для низкомолекулярных соединений, осуществляется за счет преодоления потенциального барьера вращения. Поэтому для макромолекулы ПП возможны те же цис- и транс-изомеры (рис. 4). Однако минимум потенциальной энергии для макромолекулы ПП достигается в структуре, которой должно соответствовать максимальное расстояние между боковыми метильными группами. Это условие выполняется, когда макромолекулы принимают спиральную структуру, представленную на рис. 5а. Такая изомерия характерна также для макромолекул биологических полимеров – белков и нуклеиновых кислот.

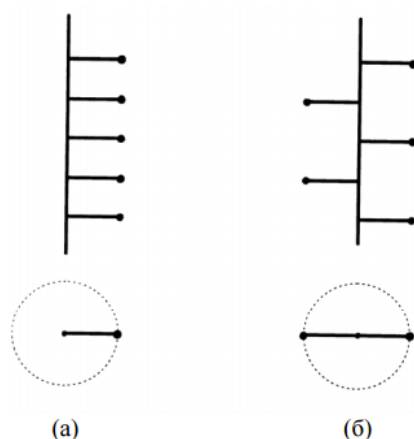


Рис. 4. Гипотетические структурные изомеры макромолекулы полипропилена: (а) цис-изомер, (б) транс-изомер.

С учетом химического строения, внутреннего теплового движения и воздействия внешних полей, макромолекулы могут принимать иные виды, помимо спиральной. Некоторые из них представлены на рис. 5:

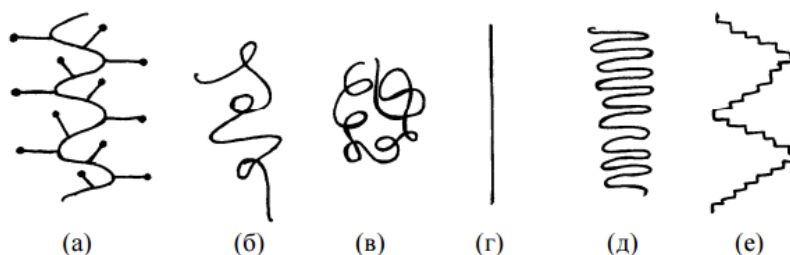


Рис. 5. Возможные изомеры макромолекул: (а) спираль, (б) статистический клубок, (в) глобула, (г) стержень, (д) складка, (е) коленчатый вал

- *спираль*;
- *статистический клубок*, такую структура принимают макромолекулы, для которых интенсивность внутреннего теплового движения превышает интенсивность внешнего воздействия; например, макромолекулы каучуков;
- *глобула*, структура характерна для полимеров с сильными внутримолекулярными взаимодействиями;
- *стержень*, структура характерна для очень жестких макромолекул;
- *складка*, структура характерна для полимеров в кристаллическом состоянии;
- *коленчатый вал*, структура характерна для полимеров особого строения, например, полипарабензамида.

Указанные выше изомеризации макромолекул являются основой для образования надмолекулярной структуры полимеров: упорядоченной (кристаллической) и неупорядоченной (аморфной).

1.3. Гибкость макромолекул

Используя понятие о переходах изомеров, можно дать определение гибкости макромолекул. *Гибкость* – это способность макромолекулы менять свою структуру под действием внутримолекулярного теплового движения или внешних сил в результате заторможенного вращения звеньев вокруг С–С связей основной цепи макромолекулы. Количественной мерой гибкости является *сегмент Куна*. При абсолютно свободном вращении относительное положение соседних звеньев макромолекулы может быть в принципе любым. Однако вследствие ограничения угла поворота φ возникают ограничения на взаимное положение звеньев. Чем жестче цепь, тем дальше по длине макромолекулы простираются эти ограничения. Мерой дальности этих ограничений (или жесткости цепи) является статистический сегмент Куна.

Длина сегмента Куна A , содержащего s повторяющихся звеньев, обозначает размер участка цепи, на протяжении которого утрачивается всякая корреляция в положении произвольно выбранного звена (см. рис. 6). Для предельно гибкой цепи A равно длине повторяющегося звена, а для предельно жесткой (стержень) — длине макромолекулы.



Рис. 6. Определение сегмента Куна

В зависимости от надмолекулярного строения полимеров, обусловленного пространственным расположением макромолекул, различают аморфные и кристаллические полимеры. *Аморфные (неупорядоченные)* структуры полимеров обычно образуются макромолекулами с большими разветвлениями или сшивками. Такие полимеры называют стеклами или смолами. Среди смол наиболее распространены эпоксидные и фенолформальдегидные. *Кристаллические (упорядоченные)* структуры полимеров обычно образуются макромолекулами, имеющими линейное или слабо разветвленное строение. К ним относят, в частности, ПЭ, ПА, политетрафторэтилен (ПТФЭ), поливинилхлорид (ПВХ). Соседние макромолекулы в кристаллических полимерах обычно плотно упакованы и являются основой для формирования надмолекулярных образований — *кристаллитов*, существующих в кристаллических полимерах наряду с неупорядоченной (аморфной) фазой. Отличить кристаллические полимеры от аморфных можно визуально. Так как кристаллиты в кристаллических полимерах ориентированы в пространстве произвольно, они отражают видимый свет под разными углами. В результате кристаллические полимеры

на просвет выглядят мутными в отличие от аморфных полимеров, которые прозрачны.

2. Взаимодействие полимера с растворителем

Взаимодействие полимера с растворителем начинается с набухания. Это обусловлено тем, что смешивающиеся компоненты различаются размерами и подвижностью молекул. Подвижность молекул низкомолекулярной жидкости очень велика. При соприкосновении полимера с низкомолекулярной жидкостью её молекулы начинают быстро проникать в фазу полимера, а огромные макромолекулы за это время не успевают перейти в фазу растворителя.

При набухании молекулы низкомолекулярной жидкости (или её пара) проникают между элементами структуры полимера, вызывая *межструктурное набухание*, или внутрь структур, раздвигая макромолекулы - *внутрискруктурное набухание*. Следовательно, **процесс набухания** – это сорбция низкомолекулярного вещества полимером, сопровождающаяся увеличением его массы, объёма и изменением структуры. Набухание характеризуется степенью набухания α : массой жидкости, поглощенной единицей массы вещества на данной стадии набухания при данной температуре:

$$\alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0}$$

где m_0 и m - масса вещества до и после набухания соответственно.

Объёмный метод определения степени набухания основан на измерении объёма полимера до и после набухания:

$$\alpha = \frac{(V - V_0)}{V_0}$$

где V_0 и V - объём полимера до и после набухания соответственно.

2.1. Набухание полимеров

Неограниченное набухание – набухание, самопроизвольно перетекающее в растворение. Оно аналогично неограниченному смешению жидкостей, например, воды и этилового спирта. характерно для линейных аморфных полимеров, сольватированные молекулы которых легко переходят в раствор. Так набухают белок в воде, каучуки в бензоле, целлюлоза в медно-аммиачном растворе.

Ограниченное набухание - процесс взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, ограниченный только стадией их поглощения полимером; самопроизвольного растворения полимера не происходит, т.е. цепи полимера полностью не отделяются друг от друга. При этом образуются две сосуществующие фазы, разделённые между собой ясно видимой границей раздела фаз. Процесс останавливается на 2-й или 3-й стадии. Так набухает желатин в воде при комнатной температуре. Если процесс доходит при этом до 3-й стадии, то он аналогичен смешению двух жидкостей с ограниченной растворимостью (фенол – вода). С увеличением температуры растворимость полимера растёт и при некоторой температуре этот вид набухания переходит в неограниченное. В состоянии ограниченного набухания система состоит из двух фаз, находящихся в равновесии:

- насыщенный раствор полимера ВМС в растворителе;
- насыщенный раствор растворителя в полимере, т.е. гель.

Ограниченное набухание присуще трёхмерным «сшитым» полимерам. Если цепи полимеров «сшитые», т.е. имеют мостиковые связи, то даже повышение температуры не приводит к неограниченному набуханию. Так, вулканизированный каучук может в бензоле только набухать, но не растворяться. В этом случае, когда процесс набухания при данной температуре останавливается на 2-й или 3-й стадии, или при повышении температуры не идет дальше 2-ой стадии, то набухший полимер называют студнем (эластичным гелем). **Студень** – это насыщенный раствор низкомолекулярной жидкости в высокомолекулярном соединении (полимере). Таким образом, для трёхмерных полимеров неограниченное

набухание в принципе невозможно, так как макромолекулы связаны друг с другом химическими связями, устойчивыми в любых растворителях. Причем, величина набухания в этих полимерах зависит от частоты сетки: чем чаще молекулярные связи, тем меньше величина набухания.

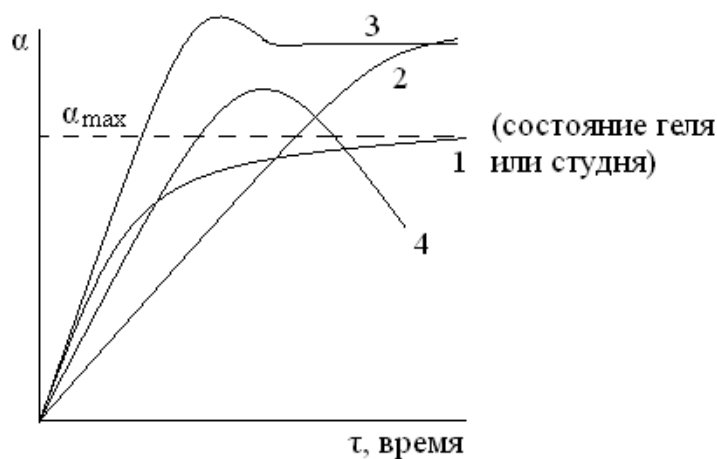


Рис. 7. Кинетические кривые ограниченного набухания: 1 – быстрое с малым значением предельного набухания; 2 – медленное набухание с большим значение предельного набухания; 3 – набухание с экстрагированием низкомолекулярных фракций; 4 - неограниченное набухание.

При неограниченном набухании степень набухания достигает максимального значения, а затем уменьшается за счет растворения. В этом случае набухание является первой стадией растворения. При ограниченном набухании степень набухания достигает максимального при данной температуре и концентрации значения α_{max} и далее не меняется. Ограниченное набухание приводит к образованию студня. Из рис.7 следует, что по истечению некоторого времени достигается определённая степень набухания, характерная для данного полимера в данных условиях. Поэтому сравнение набухания у различных полимеров можно проводить только по равновесным величинам.

2.2. Стадии процесса набухания

1-я стадия – исходная стадия. Система двухфазная - гетерогенная, состоящая из низкомолекулярной жидкости (V1) и чистого полимера (V2).



2-я стадия, в которой результате диффузии растворителя в полимер происходит сольватация макромолекул. 2-я стадия протекает с выделением тепла, возможно понижение энтропии системы. Происходит разрыв связи между отдельными макромолекулами, и они способны совершать тепловое движение. Система расслаивается на две жидкие фазы. Одна фаза – раствор низкомолекулярного компонента в высокомолекулярном компоненте $V1 \rightarrow V2$ (набухший полимер или студень); другая фаза чистая низкомолекулярная жидкость V1.



3-я стадия, в которой происходит образование второго раствора $V1 \rightarrow V2$. Система также расслоена на две фазы: одна фаза прежняя – набухший полимер ($V1 \rightarrow V2$); другая фаза – раствор полимера в низкомолекулярной жидкости ($V2 \rightarrow V1$). Энтропия системы при этом резко возрастает, тепловой эффект равен нулю или может быть эндотермическим.



4-я стадия отвечает полному растворению, т.е. превращению гетерогенной (2-х фазной) системы в гомогенную



2.3. Механизм процесса набухания

Под сольватацией полимера понимают процесс энергетического взаимодействия между молекулами полимера и молекулами растворителя, который приводит к прочному связыванию этих молекул, исключая простое ориентационное их взаимодействие. Силы сольватации имеют ту же природу, что и адсорбционные силы. Механизм набухания сводится к двум различным процессам:

- сольватация в первой стадии;

- распределению жидкости в полимере во второй стадии.

Первая стадия короткая во времени и протекает с большой скоростью. На этой стадии выделяется вся теплота набухания.

Вторая стадия более длительная, эффект контракции отсутствует, сопровождается увеличением энтропии. Жидкость, проникшая в полимер, не является тесно связанной с веществом полимера и сравнительно легко из него выделяется. Самопроизвольное впитывание жидкости на этой стадии можно объяснить осмосом. Роль мембраны при этом выполняет сам набухший полимер. На этой стадии набухание может перейти в полное растворение. В набухших полимерах (студнях или гидрогелях) вода – растворитель существует в двух основных формах:

- связанная – гидратационная вода;
- свободная – капиллярная вода.

Количество связанной воды в набухшем полимере зависит от его гидрофильности. Эта вода обладает совершенно особыми физическими свойствами, отличными от свойств обычной воды:

- плотность в два раза больше;
- диэлектрическая постоянная среды мала и составляет 2,2, тогда, как у воды – 81, что обуславливает пониженную способность растворять электролиты и полярные неэлектролиты;
- температура замерзания ниже нуля.

Связанная вода лишена легкой подвижности, поэтому белковые студни сохраняют свою форму. Многие вещества с жесткой пространственной сеткой могут иметь пористую структуру – силикагели, пемза, туф. Такие вещества носят название *неэластичных ксерогелей*. Они могут поглощать большие количества воды. Однако при этом не происходит увеличение их объема, поэтому это явление называют *оводнением*.

2.4. Контракция

Набухание всегда, особенно в его начальных стадиях, сопровождается контракцией (сжатием) системы, т.е. объём набухшего полимера V_2 почти всегда меньше, чем суммарный объём полимера V_1 и поглощенной жидкости V_0

$$V_2 < V_1 + V_0$$

Таким образом, уменьшение объёма системы называется контракцией набухания. Явление контракции описывается уравнением:

$$\Delta V = \frac{\alpha \times m}{\beta + m}$$

где ΔV – контракция [$\Delta V = (V_1 + V_0) - V_2$], m – масса жидкости, поглощенной при набухании 1 г полимера (степень оводнения); α и β – константы.

Контракция прямо пропорциональна интегральной теплоте набухания.

Контракция системы обусловлена:

- ориентацией молекул растворителя в результате их «адсорбции» макромолекулами (сольватация), что приводит к увеличению плотности системы;
- проникновением малых молекул растворителя в пространства между громоздкими макромолекулами, вследствие чего компактность упаковки молекул возрастает.

2.5. Теплота набухания

Набухание является процессом экзотермическим. Тепловой эффект, сопровождающий набухание полимера в жидкости, называется теплотой набухания. Различают интегральную и дифференциальную теплоты набухания. **Интегральная теплота набухания** (q_i) – общее количество тепла, выделившееся при набухании 1 г сухого полимера. **Дифференциальная теплота набухания** (q_d) – количество тепла,

выделившегося при поглощении 1 г жидкости сухим или уже набухшем ВМС.

Интегральная теплота набухания увеличивается с ростом степени набухания, а дифференциальная уменьшается.

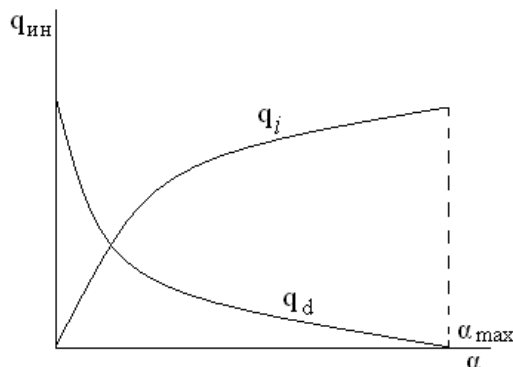


Рис. 8. Зависимость интегральной (q_i) и дифференциальной (q_d) теплот набухания от степени набухания.

$$q_i = a \cdot \alpha (b + \alpha)$$

где a и b – константы, зависящие от природы набухающего вещества и растворителя.

$$q_d = \frac{\alpha \times b}{(\alpha + b)^2}$$

Если $\alpha \rightarrow 0$, тогда q_d имеет максимально значение равное $q_d = \frac{a}{b}$

Теплоты набухания по закономерностям изменения мало чем отличаются от тепловых эффектов растворения. Следовательно, набухание можно рассматривать, как растворение растворителя в ВМС. С повышением температуры величина теплоты набухания уменьшается в соответствии с принципом подвижного равновесия Ле–Шателье. Определение теплоты набухания очень важно для определения степени сольватации, в частности гидратации, высокомолекулярных соединений, т. е. их лиофильных свойств.

2.6. Давление набухания

При набухании полимера в условиях, ограничивающих увеличение его объёма, внутри образца развивается высокое давление, которое называется **давлением набухания**. Оно зависит от энергии взаимодействия полимера с растворителем, концентрации полимера в набухающей системе и условий

проведения набухания. Давление набухания может быть определено по уравнению Позняка:

$$P_p = P_0 \cdot c^k,$$

где P_p – давление, развиваемое растворителем внутри полимера; P_0 – константа, определяемая химическим строением полимера, растворителя и температурой процесса; c – содержание сухого полимера в набухающем образце; k – константа, значение которой близко к 3. Набухание полимера приводит не только к увеличению объёма и размеров, искажению формы образца, но и к резкому снижению его прочности, причем в первый момент набухания, задолго до достижения максимальной степени поглощения низкомолекулярной жидкости.

2.7. Растворение полимеров

Набухание является специфическим для полимеров проявлением замедленной кинетики смешения двух жидких фаз – растворителя и исходного полимера, который потерял связность и твердость. Переход от набухания к полному смешению с растворителем, называется растворением полимера. Самопроизвольное изотермическое смешение двух жидкостей будет происходить либо с уменьшением энергии Гиббса (при $p = const$), либо с уменьшением свободной энергии Гельмгольца (при $V = const$):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

$$\Delta A = \Delta U - T \cdot \Delta S < 0$$

Это реализуется в нескольких случаях:

- $\Delta H < 0$ (или $\Delta U < 0$) и $\Delta S > 0$, т.е. растворение сопровождается выделением теплоты (экзотермическое) и возрастанием энтропии; при этом энергия взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между однородными, что происходит при растворении жесткоцепных полимеров (эфиров целлюлозы; полиметакрилата);

- $\Delta H < 0$ (или $\Delta U < 0$) и $\Delta S < 0$, но $|\Delta H|$ (или $|\Delta U|$) $< T \cdot \Delta S$, т.е.

растворение экзотермическое, однако сопровождается уменьшением энтропии вследствие иммобилизации растворителя, (т.е. уменьшения его подвижности) в образующихся сольватных оболочках вокруг звеньев макромолекул. Это наблюдается при растворении полярных полимеров в полярных растворителях (например, растворение полиакриловой кислоты, поливинилового спирта или полиакриламида в воде);

- $\Delta H > 0$ (или $\Delta U > 0$) и $\Delta S > 0$ при условии $|\Delta H|$ (или $|\Delta U|$) $< T \cdot \Delta S$, т.е. растворение эндотермическое и сопровождается возрастанием энтропии, что соответствует растворению гибкоцепных малополярных полимеров в неполярных жидкостях (полибутадиен, полиизопрен в бензоле);

- $\Delta H = 0$ (или $\Delta U = 0$) и $\Delta S > 0$, т.е. растворение атермическое, сопровождается возрастанием энтропии; условие $\Delta H = 0$ (или $\Delta U = 0$) обычно означает, что энергия взаимодействия и средняя плотность упаковки макромолекул при растворении полимера не изменяется (например, при растворении поливинилацетата в этилацетате, полиизобутилена в изооктане).

Следовательно, процессу смешения способствуют экзотермические тепловые эффекты ($\Delta H < 0$ и $\Delta U < 0$). Способность полимера растворяться, определяется соотношением между изменениями теплового эффекта (ΔU и ΔH) и энтропии.

Увеличение энтропии при растворении складывается из энтропии смешения ($\Delta S_{см}$) и конформационной энтропии ($\Delta S_{конф}$):

$$\Delta S = \Delta S_{см} + \Delta S_{конф}$$

Так как при смешении (равномерное распределение веществ) энтропия всегда увеличивается, то $\Delta S_{см} > 0$. Однако эта величина при растворении

полимеров невелика, потому что число макромолекул, которое участвует в растворении мало в сравнении с числом молекул низкомолекулярного растворителя. Основную роль играет увеличение конформационной энтропии. Энтропию рассчитывают по уравнению

$$S = k \cdot \ln w,$$

k – постоянная Больцмана; w – термодинамическая вероятность, т.е. число микросостояний, определяющих данное макросостояние. Число конформаций макромолекулы и представляет собой величину w .

Гибкость и число конформаций макромолекул в растворе гораздо больше, чем сухом образце полимера, поэтому $w_{\text{р-ра}} \gg w_{\text{сух.полимер}}$ и $S_{\text{р-ра}} \gg S_{\text{сух.полимер}}$ увеличение конформационной энтропии и обеспечивает соблюдение условия $\Delta A < 0$ и $\Delta G < 0$.

При переходе в раствор большие макромолекулы раздвигаются и перестают мешать друг другу, что приводит к значительному увеличению энтропии смешения, которая в сотни и тысячи раз превышает значения идеальной энтропии смешения. Огромные значения энтропии растворения полимеров делают во многих случаях несущественным знак теплового эффекта при растворении, так как их изменения оказываются незначительными по сравнению с изменением энтропии. Очень важным при растворении полимеров является возможность влияния взаимодействия между молекулами полимера и растворителя на гибкость цепных молекул. Наличие гибкости молекул полимеров может вызвать, с одной стороны, их растворимость при явно невыгодных энергетически условиях взаимодействия, а с другой стороны, нерастворимость при явно выгодных взаимодействиях. Поэтому знак теплового эффекта и наличие растворимости низкомолекулярных гомологов не являются решающими для растворимости полимеров.

Чем выше температура, тем больше значение величины $T \cdot \Delta S$ следовательно, если при некоторой температуре полимер не растворяется, т.е. $\Delta H - T \cdot \Delta S > 0$

(или $\Delta U - T \cdot \Delta S > 0$), то повышением температуры можно изменить знак неравенства на обратный и тогда полимер растворится. При условии, что эта температура ниже температуры химического разложения полимера. Поэтому, повышая или понижая температуру, можно неограниченное число раз растворять полимер и высаживать его из раствора. Критическая температура смешения будет определяться из условия:

$$\Delta H - T_{кр} \cdot \Delta S = 0$$

$$\Delta U - T_{кр} \cdot \Delta S = 0$$

Тогда

$$T_{кр} = \frac{\Delta H(\text{или} \Delta U)}{\Delta S}$$

где $\Delta H(\Delta U)$ и ΔS - соответственно изменения теплового эффекта и энтропии при переходе от отдельных фаз к одному раствору.

Так как растворение сопровождается уменьшением свободной энергии, растворы ВМС являются *термодинамически устойчивыми* и не требуют присутствия стабилизаторов. Более того, растворы ВМС сами часто используют как стабилизаторы.

Химический потенциал характеризует парциальную мольную свободную энергию компонента G_i и для чистого вещества $\mu_i = G_i$. При самопроизвольном растворении $\Delta G_i < 0$, $\Delta \mu_i < 0$. Чем больше абсолютные значения этих величин, т.е. чем дальше система находится от состояния равновесия, тем больше термодинамическое сродство между компонентами полимер – растворитель, и тем лучше растворитель.

2.8. Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров

Основными факторами, которые влияют на процесс набухания, являются:

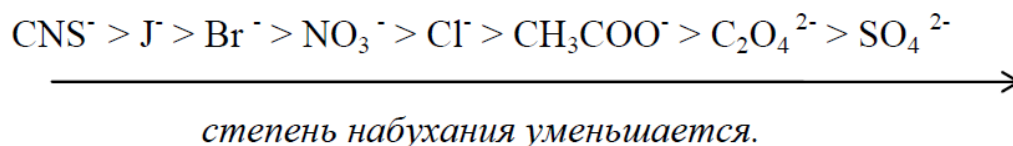
1. *Температура и давление (по принципу Ле-Шателье).*
2. *Природа растворителя и полимера, т.е. их полярность.* Растворение полимеров определяется строением полимера и низкомолекулярной жидкости (НМЖ), прежде всего полярностью. При близких значениях полярности полимера и растворителя может происходить набухание и растворение. Если полярность полимера и низкомолекулярной жидкости существенно различны, то растворения не происходит. Однако не всегда процессы растворения можно объяснить с позиций полярный-неполярный полимер и растворитель. Имеются случаи, когда сильно полярный полимер не растворяется в очень полярной НМЖ, а способен растворяться в менее полярных.
3. *Строение полимера.* Протекание процесса растворения зависит от гибкости цепи, определяемой структурой полимера. Упрощая несколько механизм растворения, можно предположить, что для жесткоцепных полимеров требуется одновременный отрыв большого числа звеньев, чтобы переместить макромолекулу в растворитель. Поэтому их растворение возможно в сильно взаимодействующих с ними растворителях или при повышенной температуре. Гибкоцепная макромолекула легко диффундирует в растворитель, т.к. диффузия будет заключаться в перемещении кинетически независимых сегментов и непрерывном изменении конформации макромолекул. Разветвленность полимерных молекул неодинаково сказывается на их растворимости. Небольшие количества коротких разветвлений, как правило, улучшают растворимость, тогда как длинные разветвления – снижают. Значительное влияние на растворимость оказывает надмолекулярная структура полимеров. Аморфные полимеры быстрее и лучше растворяются, чем аморфно-кристаллические, т.к. кристаллические участки полимеров характеризуются плотной упаковкой макромолекул за счет большего числа межмолекулярных связей, разрушить которые при комнатной температуре затруднительно. Растворяются такие полимеры при повышенных температурах в жидкостях, энергия

взаимодействия которых с полимером достаточно высока. Растворение полимеров определяется их химическим составом, наличием функциональных групп, частичное замещение которых приводит к изменению межмолекулярного взаимодействия, как в полимере, так и в системе полимер - растворитель, изменяя, таким образом, способность полимера растворяться. На растворимость полимера влияет не только количество функциональных групп, но и равномерность их распределения: чем она выше, тем лучше растворяется полимер. Наличие в полимере даже небольшого количества поперечных связей (1-2 связи на полимерную цепь) всегда приводит к снижению растворимости, а при их достаточном числе - и к полной ее потере.

4. *Молекулярная масса полимера.* Увеличение молекулярной массы полимера приводит к уменьшению способности к набуханию и растворению в одном и том же растворителе.

5. *pH среды.* Наименьшее набухание и растворение полиэлектролитов отвечает изоэлектрической точке, т.е. рН, при котором одинаково количество отрицательно и положительно заряженных ионных групп. Выше и ниже этой точки набухание и растворение увеличивается.

6. *Присутствие электролитов.* Добавление к растворителю хорошо сольватирующихся ионов электролита уменьшает растворимость полярных ВМС, затрудняет процесс набухания. По влиянию на процесс набухания анионы располагаются в определенной последовательности, называемой лиотропным рядом:



Анионы впереди хлора усиливают набухание по сравнению с тем, что наблюдается в чистой воде. Анионы за хлором уменьшают степень набухания. Неодинаковое действие анионов обусловлено различной

степенью их гидратации. Под действием солей большой концентрации происходит осаждение ВМС из растворов – высаливание. Понижение растворимости полимеров в присутствии электролитов объясняется тем, что вода, которая расходуется на гидратацию ионов соли, не способна участвовать в растворение полимеров. Вследствие этого, раствор в отношении ВМС из-за недостатка растворителя становится пересыщенным, что и приводит к выпадению ВМС в осадок.

7. *Степень дисперсности.* Повышение степени дисперсности полимера способствует его набуханию, потому что уменьшаются размеры отдельных частиц, увеличивается их удельная поверхность и возрастает площадь соприкосновения фаз.

8. *Возраст полимера.* Свежеприготовленные или специально пластифицированные полимеры набухают быстрее, чем полимеры после длительного хранения. Это обусловлено процессами синерезиса и старения, что приводит к образованию дополнительных связей между макромолекулами полимера в структурированной системе.

3. Лабораторные работы

Лабораторная работа №1. Количественное определение растворимости

Приборы и оборудование:

- 1) Реактивы – 5 г полимера;
- 2) Растворители, относящиеся к различным классам – 50 мл (вода, гидроксиды, кислоты кетоны (ацетон), спирты, эфиры, ароматические углеводороды и др.).
- 3) Пробирки;
- 4) Микробюретка или градуированная пипетка ёмкостью 2-5 мл.

Ход работы:

В чистые высушенные пробирки помещают по 5 г сухого измельчённого полимера и из градуированной пипетки наливают 50 мл растворителя. Пробирки закрывают пробками и выдерживают до полного растворения при комнатной температуре, периодически встряхивая содержимое. Полимер считают растворённым в данном растворителе, если образуется однородный раствор.

Отмечают также состояние полимера, не растворяющегося в данном растворителе (происходит набухание или нет). Если полимер не растворяется при комнатной температуре, смесь осторожно нагревают до температуры кипения растворителя. В случае растворения полимера при нагревании, раствор охлаждают, чтобы выяснить, остаётся полимер в растворе или осаждается. Если полимер набухает, но не растворяется, необходимо испытать родственные растворители и их смеси. Набухание без растворения даже в сильнодействующих на данный тип полимера растворителях обычно свидетельствует о наличии трёхмерной структуры.

Лабораторная работа №2. Сравнение растворяющей способности растворителей

Приборы и оборудование:

- 1) Реактивы
- 2) Растворители, относящиеся к различным классам (Кетоны, спирты, вода и т.д. – 50мл);
- 3) Осадители – 30мл;
- 4) Пробирки;
- 5) Микробюретка или градуированная пипетка ёмкостью 2-5 мл.

Ход работы:

В пробирку с раствором полимера из микробюретки медленно, по каплям при перемешивании добавляют осадитель. Добавление осадителя прекращают при появлении в растворе не исчезающей мути. Количество осадителя (в мл или моль/моль растворителя), израсходованное на титрование, служит мерой растворимости полимера. По её значениям сравнивают растворители. Большее количество осадителя требуется добавить

в тот раствор полимера, который содержит лучший растворитель.

Точность определения вполне достаточна для лабораторного контроля растворимости полимеров и характеристики растворителей по их растворяющей способности.

Растворители и осадители некоторых полимеров		
Полимер	Растворитель	Осадитель
Поливинилацетат (ПВА)	Ацетон, этиловый спирт, ароматические углеводороды, сложные эфиры, хлорированные углеводороды	Вода, алифатические углеводороды
Полиакриламид	Вода	Низшие спирты
Полиметакриловая кислота	Вода	Ацетон
Полистирол (ПС)	Хлорированные углеводороды	Спирты, этиленгликоль, вода
Поливиниловый спирт (ПВС)	Вода	ацетон
Поливинилформаль	Уксусная кислота, диоксан, 60 % -й этиловый спирт	Вода
Поливинилэтилат	Спирты, ацетон, диоксан, дихлорэтан	Вода, алифатические углеводороды
Феноформаль	Ацетон, этиловый спирт	Петролейный эфир, вода
Ацетат целлюлозы	Кетоны	Спирты, вода, петролейный эфир

Заключение

Определение растворимости полимеров имеет большое практическое значение при их использовании или переработке, а также при исследовании особенностей строения полимеров. Кроме того, ряд полимеров специально вводятся в раствор для регулирования вязкости и получения гелей, что находит широкое применение в нефтехимической, парфюмерной, фармацевтической и других отраслях промышленности. Таким образом, знание закономерностей поведения макромолекул в растворах важно, как с теоретической, так и с практической точек зрения. Не следует забывать, что значительное воздействие растворители оказывают на структурные характеристики, состав и строение полимерных покрытий.

Библиографический список

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
2. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. - М. Химия, 1965. – 772 с.
3. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. - М. Высшая школа, 1992. – 512 с.
4. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. – М. Мир, 1974 – 614 с.
5. Аввакумова Н.И., Бударина Л.Л., Дивгун С.М. и др. Практикум по химии и физике полимеров. - М: Химия, 1990. — 304 с.
6. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров – М. КолосС, 2007. - 367 с.
7. Беспалова Ж.И., Любушкин В.И., Пятерко И.А., Клушин В.А. Растворы высокомолекулярных соединений. Коллоидная химия полимеров: Учеб. пособие.: Юж. – Рос. гос. техн. ун-т – Новочеркасск: ЮР-ГТУ, 2009 – 83с.

РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Корректор и техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2017. поз.40

Подп. к печати 27.02.17. Формат 60х84/16. Бумага тип. №1. Печать офсетная.
Печ.л. 2,25; уч.-изд. л. 2,25. Изд. № 40.

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского
государственного университета промышленных технологий и дизайна.
198095 Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.