

О ПОНЯТИЯХ «РАСТВОРИТЕЛЬ» И «РАСТВОРЯЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ»

С. П. Папков

В связи с анализом фазового равновесия в системах «полимер — низкомолекулярная жидкость» [1] целесообразно уточнить некоторые понятия, относящиеся к этим системам. Речь идет в первую очередь о понятии «растворитель», которое очень широко используется в научной и технической литературе. К понятию «растворитель» непосредственно примыкают понятия «нерасторовитель» и «вещество, вызывающее набухание». Одновременно с описанием принципов классификации жидкостей по результатам их взаимодействия с полимерами следует сделать несколько замечаний и относительно возможности оценки «расторовяющей способности» жидкостей.

О понятии «растворитель». Рассмотрению подлежат только некристаллизующиеся или практически некристаллизующиеся (аморфные) полимеры, поскольку кристаллические (легко кристаллизующиеся) полимеры ниже точки плавления дают, как правило, с любыми жидкостями растворы очень низкой концентрации. Поглощение жидкости такими полимерами хотя и имеет место (в отличие от равновесия низкомолекулярных кристаллических веществ), однако его величины не очень значительны и объясняется оно только наличием аморфных областей в веществе.

Что касается некристаллизующихся полимеров (это относится, между прочим, и к кристаллизующимся полимерам выше температуры их плавления), то, по-видимому, критерием для отнесения взаимодействующей с ними жидкости к той или иной группе («растворитель», «нерасторовитель», «вещество, вызывающее набухание») будет являться положение и вид кривой фазового равновесия. Возможные варианты кривых фазового равновесия для системы полимер — низкомолекулярная жидкость приведены на рис. 1.

Очевидно, растворителем следует называть такую жидкость, которая при заданной температуре (t_1) неограниченно смешивается с полимером (рис. 1, а). Соответственно нерасторовителем можно назвать такую жидкость, которая смешивается с полимером в очень малых количествах (рис. 1, б). При этом концентрации полимера в первой фазе (x_1) и жидкости во второй фазе (x_2) незначительны. В тех случаях неполного взаимного смешения, когда при малой растворимости полимера в жидкости концентрация жидкости в полимере значительна, мы имеем дело с веществом, вызывающим набухание (рис. 1, в). Степень набухания определяется равновесной концентрацией жидкости (или ее объемом) в полимере (x_3).

Из приведенных рисунков отчетливо следует условность этих понятий. Одна и та же жидкость может в принципе быть и растворителем, и нерасторовителем, и веществом, вызывающим набухание, в отношении одного и того же полимера в зависимости от избранного интервала температур. Так, на рис. 1, в жидкость, вызывающая при температуре t_1 набухание, будет при t_2 нерасторовителем, а при t_3 — растворителем.

Как видно из предыдущего изложения, условием для отнесения жидкости к растворителям является образование термодинамически устойчивого (равновесного) однофазного раствора. Однако устойчивый однофазный раствор образуется не только выше максимальной критической температуры смешения, но и при определенных количественных соотношениях компонентов ниже этой температуры. Тем не менее по соображениям технологического порядка (и в этом заключается еще одна условность термина «растворитель») целесообразно предъявлять к растворителю требование полного взаимного смешения с полимером при любом соотношении компонентов.

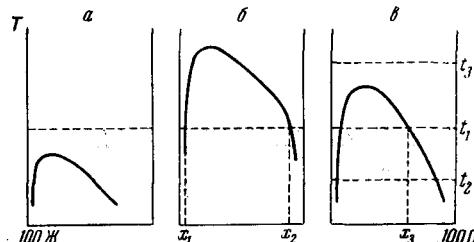


Рис. 1. Варианты кривых фазового равновесия для системы полимер (П) — жидкость (Ж)

изменением температуры, но и добавками других жидкостей. Предельный случай взаимного влияния двух жидкостей на их растворяющую способность по отношению к полимеру является образование растворяющей смеси состоящей из двух порозных не растворяющих жидкостей. Этот случай был упомянут в предыдущей работе [2]. Рассмотрим его несколько подробнее

Изменение растворяющего действия может быть вызвано не только

изменением температуры, но и добавками других жидкостей. Предельный случай взаимного влияния двух жидкостей на их растворяющую способность по отношению к полимеру является образование растворяющей смеси состоящей из двух порозных не растворяющих жидкостей. Этот случай был упомянут в предыдущей работе [2]. Рассмотрим его несколько подробнее

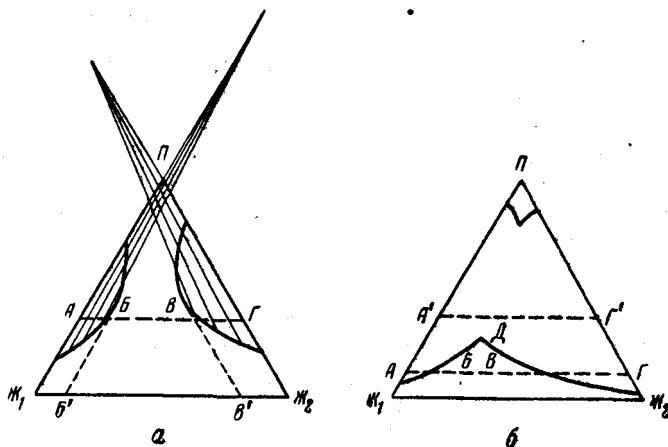


Рис. 2. Кривые фазового равновесия для системы полимер (П) — две низкомолекулярные жидкости (Ж₁ и Ж₂) при различных температурах: *a* — при температуре *t₁*, *b* — при температуре *t₂*

На рис. 2 приведены два сечения (при температурах *t₁* и *t₂*) объемной диаграммы фазового равновесия для системы полимер — две низкомолекулярные жидкости. Как видно из сечения при *t₁* (рис. 2, *a*), при концентрации полимера, отвечающей точке *A* для пары ПЖ₁ и точке *G* для пары ПЖ₂, происходит распад на две фазы. С увеличением добавки второй жидкости составы равновесных фаз сближаются в соответствии с приведенными на этой диаграмме нодами. В точке *B* и в точке *V* двухфазность исчезает и смесь жидкостей Ж₁ и Ж₂ становится растворителем для полимера. При переходе к температуре *t₂* (*t₁>t₂*) обе области распада на две фазы значительно расширяются, сливаюсь в единую область (рис. 2, *b*). При концентрации полимера, отвечающей прямой *A'G'*, образование однофазного гомогенного раствора не наблюдается. Лишь при более низких концентрациях полимера (прямая *AG*) наблюдается узкая область *BB'*, где смесь жидкостей является растворителем. Точка *D* представляет собой крити-

ческий состав компонентов. Растворы с более высокой концентрацией полимера не могут быть получены ни при каком соотношении двух жидкостей.

Как и для случая одной жидкости, смесь двух (и более) жидкостей следует считать растворителем только тогда, когда однофазный устойчивый раствор образуется при любой концентрации полимера. Поэтому для случая, изображенного на рис. 2, а, растворителем будет такая смесь Ж₁ и Ж₂, состав которой не выходит за пределы, отмеченные точками Б' и В'.

Аналогичные соображения можно высказать и для других комбинаций жидкостей, а именно, для смеси двух жидкостей, из которых только одна не является растворителем, и для смеси более чем двух жидкостей.

Таким образом, если суммировать изложенное, растворителем следует называть такую жидкость или такую смесь двух и более жидкостей, которая в заданном интервале температур образует при любой концентрации полимера однофазный термодинамически устойчивый раствор. Другая формулировка того же положения определяет растворитель как жидкость (или смесь), у которой верхняя (или нижняя*) критическая температура полного взаимного смешения с данным полимером лежит ниже (или выше) заданного интервала температур.

Соответственно, нерастворителем следует считать жидкость (или смесь), у которой критическая температура смешения с полимером лежит значительно выше заданного интервала температур. Как правило, верхняя критическая точка для нерастворителей не достигается из-за близости температур кипения. У жидкостей, вызывающих значительное набухание полимера, критическая температура не очень существенно превышает заданный интервал температур.

Об оценке «растворяющей способности» в есть в. В понятие «растворяющая способность» («растворяющая активность») в научной и технической литературе вкладывают различный смысл в зависимости от того, какую особенность системы полимер — жидкость хотят охарактеризовать. При этом преследуются две основные цели: а) предсказание возможности образования раствора полимера вообще при подборе растворителей, осадителей и пластификаторов и б) характеристика устойчивости полученного раствора к действию других добавок и к изменению температуры с целью предупреждения осаждения или гелобразования в ходе технологического процесса переработки полимера.

Предсказать возможность образования раствора полимера по отдельным физико-химическим константам жидкостей пытались различные исследователи. Эти попытки носят преимущественно эмпирический характер; опыт показывает, что ни одна из отдельно взятых констант не может охарактеризовать жидкость с точки зрения результатов ее взаимодействия с полимером. Это и понятно, так как тесная молекулярная смесь, состоящая из молекул двух и более сортов, может образоваться только при наличии определенных величин энергии взаимодействия между одноименными и разноименными молекулами и соблюдении определенной конфигурации в строении молекул. Во всех опубликованных до настоящего времени работах учитываются в принципе лишь энергии взаимодействия молекул жидкости между собой. Так, например, Гильдебранд [3] рекомендовал в качестве критерия для оценки растворяющей способности жидкости величину внутреннего давления. В одной из наших работ [4] предложено использовать для той же цели поверхностное натяжение жидкостей, кото-

* Для систем, имеющих нижнюю критическую температуру смешения (например, для метилцеллюлозы в воде), область полного взаимного смешения находится ниже критической температуры. Поскольку количество таких систем незначительно, в настоящей работе речь идет преимущественно о системах с верхней критической температурой. Системы с участием полимера, у которых наблюдаются одновременно и верхняя и нижняя критические точки, до настоящего времени в литературе не описаны.

рое отражает энергию взаимодействия молекул. В дальнейшем Молль [5] присоединил к этой характеристике еще показатели диэлектрической постоянной и дипольмомента. Наконец, в последнее время в американской литературе уделяется большое внимание предложенному Джи [6] параметру — корню квадратному из так называемой плотности энергии кохезии (ПЭК), которая представляет собой теплоту испарения 1 мл жидкости. Никаких преимуществ перед другими параметрами, отражающими энергию взаимодействия молекул жидкости между собой, этот новый параметр не представляет. Достаточно сопоставить, например, эту величину с поверхностным натяжением, чтобы убедиться в их параллелизме. В приводимой ниже таблице дано такое сопоставление.

Таблица

Зависимость между поверхностным натяжением (γ) и плотностью энергии кохезии (ПЭК) для растворителей

Растворители	γ	$\sqrt{\text{ПЭК}}$	$\gamma / \sqrt{\text{ПЭК}}$	Растворители	γ	$\sqrt{\text{ПЭК}}$	$\gamma / \sqrt{\text{ПЭК}}$
Этиловый эфир	17,01	7,5	2,27	Метилформиат	25,08	10,1	2,48
н-Пентан	18,43	7,0	2,66	Хлороформ	27,14	9,3	2,92
н-Октан	21,80	7,6	2,87	Ацетонитрил	29,30	12,1	2,42
Этилмеркаптан	22,5	9,25	2,42	Циклогексан	25,5	8,2	3,01
Этиловый спирт	22,75	12,7	1,80	Толуол	28,5	8,93	3,19
Апетон	23,7	10,0	2,37	Бензол	28,85	9,15	3,15
Этилбромид	24,15	8,95	2,70	Вода	73,05	23,4	3,12
Бутиловый спирт	24,6	11,4	2,16				

Все эти эмпирические закономерности имеют много исключений, что делает их мало пригодными для предсказания поведения конкретной жидкости в отношении конкретного полимера, и поэтому до настоящего времени единственным средством подбора растворителей остается прямой эксперимент.

Характеристика растворяющей способности жидкостей по устойчивости раствора к действию добавок нерастворителей («числа осаждения») имеет конкретное практическое значение. Совершенно очевидно, что те диаграммы равновесия тройных систем, которые были рассмотрены в пре-

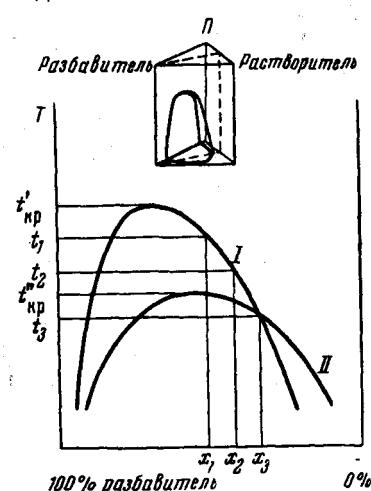


Рис. 3. Сечение «тела расслоения» двух типов системы полимер (II) — растворитель — разбавитель по плоскости температура — количество разбавителя. Направление сечения показано пунктиром на объемной диаграмме в верхней части рисунка

дыущем сообщении этой серии [2], полностью определяют смысл этой характеристики. Аналогично обстоит дело и с устойчивостью к изменениям температуры. По-видимому, Мардлес [7] был первым, кто предложил оценивать растворяющую способность жидкости по температуре помутнения гомогенного раствора полимера. С точки зрения равновесия ясно, что этот показатель является не чем иным, как критической температурой смешения жидкости с полимером. Следует иметь в виду, что эта температура изменяется с концентрацией полимера, проходя через максимум (верхняя критическая точка). Однако, если брать концентрации полимера порядка 2—5%, то можно быть уверенным, что найденная температура

очень близка к критической точке. Вопрос о связи между «числами осаждения» (совместимость с разбавителями) и «температурой помутнения» (критическая точка) представляет некоторый практический интерес, так как наличие такой связи упростило бы характеристику жидкостей. Действительно, как видно из кривой фазового равновесия (рис. 3, кривая 1), чем больше температура приближается к критической, тем большее количество разбавителя можно ввести в систему (точки x_1 и x_2 для температур t_1 и t_2). Однако это характерно только для конкретной системы. При переходе к другой системе кривые фазового равновесия изменяются и, как показано на рис. 3, при одном и том же «числе осаждения» (x_3) для заданной температуры (t_3) критические точки могут резко различаться (t'_{kp} и t''_{kp}). Таким образом, величина числа осаждения и положение критической температуры не связаны непосредственно между собой, хотя можно в общем утверждать, что малым числам осаждения соответствуют высокие критические температуры.

Выводы

1. На основе диаграмм фазового равновесия системы полимер — жидкость рассмотрены понятия «растворитель» и «растворяющая способность».
2. Предложено определение растворителя как такой жидкости (или смеси жидкостей определенного состава), которая в заданном интервале температур образует с данным полимером при любых количественных соотношениях компонентов однофазный термодинамически устойчивый раствор...
3. Показана условность понятия «растворяющая способность», сохраняющего свое значение лишь при рассмотрении узкотехнологических задач.

Поступила в редакцию
10 X 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Коллоид. ж., 19, 333, 1957.
2. С. П. Папков, Высокомолек. соед., 1, 84, 1959.
3. Д. Гильдебранд. Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, М., 1938.
4. С. П. Папков, Koll.-Z., 71, 204, 1935.
5. W. Moll, Koll.-Z., 49, 1, 1929.
6. G. Gee, Trans. Inst. Rubber Ind., 18, 266, 1943.
7. E. Mardles, Koll.-Z., 49, 2, 1929.

ON THE CONCEPTIONS OF «SOLVENT» AND «SOLVENT POWER»

S. P. Papkov

Summary

The conceptions of «solvent» and «solvent power» are discussed from the standpoint of phase equilibria. The solvent is defined as a liquid which in a given temperature range forms a one-phase thermodynamically stable solution with a given polymer for any quantitative ratios of the components. The arbitrariness of the conception of «solvent power» has been shown.