

高分子物的溶解、溶胀及塑化作用

徐 偉

(成都工学院化工系)

一、高分子物溶解与溶胀

在溶质与溶剂系中存有三种不同分子间的引力:一为溶质分子间的引力,一为溶剂分子间的引力,另一为溶质分子与溶剂分子间的引力。前二引力系阻止溶液的形成,而后一引力则可使溶液的形成;此三种引力相对数值的大小为决定物质溶解度的因素。

用以溶解高分子化合物的溶剂通常系由优良溶剂与非溶剂所组成的混合溶剂。根据 G. V. Schulz 推导,某一纯高分子物于恒温情况下于混合溶剂中的溶解度可以下式表示之^[1]:

$$\ln N_s = D + EV_B^* \quad (1)$$

式中 N_s 为溶解度, D, E 为常数, V_B^* 系沉淀度(为沉淀开始时,混合溶剂中所含非溶剂的体积分数值)。高分子物的沉淀度与其聚合度间的关系为:

$$V_B^* = \frac{\alpha + \beta}{P^m} \quad (2)$$

式中 P 为聚合度, α, β 为常数, m 亦为常数其值介于 $\frac{1}{2}$ 与 1 间。

从上述 Schulz 公式除可得知 $\log N_s$ 与 V_B , 如图 1 所示,为直线关系外,并知 V_B^* 值愈大,混合溶剂中高分子物所能溶解的量愈多。此外, V_B^* 值既与分子量大小有关,因此可以利用不同组份的混合溶剂对同系高分子物的混合物进行分级沉淀。

位于同一分子内的不同基团能单独显示其溶剂效应。例如 2-硝基丁醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{OH}$, B. P. 127—30°C/25mm) 所具溶剂作用和等分子硝基丙烷($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$, B. P. 131°C) 与丁醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, B. P. 107.87°C) 的混液所具者同。同理 2-乙氧基乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, B. P. 135.3°C) 和乙醇(B. P. 78.5°C) 及乙醚(B. P. 34.5°C) 的混液同。在实际作业中,由于目的性的不同,除选用混合溶剂外有采用含有多基团溶剂,亦有选用仅含有一个基团的溶剂者。在一般情况下,若需溶剂具有高度挥发性或需溶剂具有有择挥发性多采用混合溶剂,若需溶剂具有较低挥发性或需溶液能维持一定组份不变则可采用含有多基团的单一溶剂。

应该指出,在一般情况下,线型高分子物于适当的混合溶剂中的溶解度较于单一溶剂中为大,此现象尤以含有强极性基团的高分子物为最。于溶解过程中,由于溶剂分子其极性较强的一端必朝向高分子链中的极性基团,因而被溶剂化的高分子链其极性将较被溶剂化前为弱。若第二溶剂的极性较弱于第一溶剂,则第二溶剂的加入可使已被溶剂化的高分子链外围极性减少;若外围极性减至与被溶剂化的高分子链所具者相似,则后者的溶解度必将有所增加。

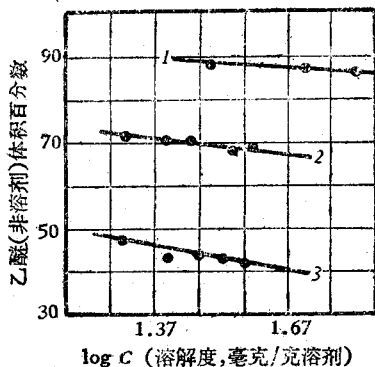


图 1 聚乙醇于甲醇-乙醚中的溶解度^[1]

1: D. P. = 18; 2: D. P. = 42; 3: D. P. = 90.

高分子物于溶剂中仅有溶胀而不溶解者,能溶解的高分子物必先经过溶胀阶段。由于溶解度的大小取决于分子間引力,因此凡足以影响分子間作用力大小者如分子量、极性、鏈的揉曲性、对称性、結晶度、支鏈及交联結構等均为溶解与溶胀的决定因素。

分子量愈大的綫型高分子物,溶解度愈小。分子量在 1000—5000 范围内的高分子物极易溶解成为低粘度溶液,但分子量在 10,000 以上的同一高分子物在同一溶解中由于经过溶胀,破断及分散的历程較长,溶解速度十分緩慢,所形成的溶液粘度亦大。

由非极性鏈段所构成的高分子物能溶胀或溶解于非极性溶剂中,因而天然橡胶与某些合成橡胶等能溶于碳氢化物或其卤素衍生物溶剂中。若高分子鏈中含有极性基团,則該高分子物仅能溶于具有与該高分子极性相似的溶剂中,例如含有羧基、羰基、羟基或酰胺基的高分子物必須以水、甲酰胺或液氨为其溶剂。某些含有极性基团的高分子物如天然絲,耐綸(聚酰胺)及脲-甲醛树脂等若其分子量甚大或于分子結構中含有为数甚多的交联于极性溶剂中将不溶胀或溶解。此外,含有高結晶度,高偶极矩或于分子鏈間存有氢鍵的高分子物,除強极性溶剂(电解质)外,亦不能溶于水或其他与其极性相似的一般溶剂中。

高分子物的溶解可以理解为由于溶质分子与溶剂分子間的引力所导致的分子鏈間距离的增大現象。分子鏈間的斂集作用既用次价力而产生,若鏈的揉曲性較大則其溶解現象如自某一表面剝取胶布同,可从其一端逐步撕离而无庸一次克服其全部粘附力。若鏈的揉曲性小或不揉曲,由于須同时折散其与其他鏈間所具大部分或全部次价力关系,其溶解度必然甚小或不溶解。在纖維素及聚乙烯醇分子中所含碳与羟基数的比例相同,但由于鏈的揉曲性不同,纖維素不溶于水而聚乙烯醇則极易溶解于水。

高分子物的結晶性愈大,溶解与溶胀的趋向愈小。某些綫型高分子物仅能溶胀而不溶解系由于其中所含晶形部分不易为溶剂分子貫穿所导致。高分子物的結晶可产生溶胀程度在垂直定向軸方向大于沿定向軸方向的各向异性溶胀現象。反之,若分子或晶子排列无序則发生各向同性溶胀。

高分子物的結晶性为分子結構有序排列与有規則重复的特征。在綫型高分子物中,結晶性的基本条件为各鏈的平行排列,平行程度愈大,分子鏈間的引力愈高。因此,若分子的对称性較小或不对称,則分子鏈間的引力将由于不易或不能获得密致的鏈束而减小,从而使高分子物的結晶性降低,溶胀与溶解的趋向增大。

在具有重复对称性的分子鏈中由于所含各偶极間隔相等,每一偶极对其周围将发生強烈的定向效应,使分子鏈間的引力达至最大值。反之,若鏈中所含偶极未定位于有規則的距离上,即使具有整齐的排列,仍无法使所有偶极皆能配合成对。虽然未能成对的偶极亦能对其周围发生誘导效应,使分子鏈間具有引力,但因此而产生的引力毕竟极为微弱。

纖維素分子的重复对称性极为完全,每一基本环节均含有一个伯羟基和二個仲羟基;由于分子鏈間有大量氢鍵的形成,鏈的揉曲性甚小,因而不溶,不熔,亦不能塑型。位于同一基本环节中不同位置的三个羟基可以取代,而取代的方式极多:可以完全取代,其中二個(2,3-;2,6-或 3,6-位置)被取代,其中一个(2-,3-或 6-位置)被取代,亦可以完成不被取代。平均聚合度为 100,平均取代度为 1.5 的纖維素分子,根据計算,有 10^{89} 种取代方式。任何羟基的取代均将严重破坏分子的重复对称性,仅在取代度为 3 时方能恢复。在纖維素衍生物中以醋酸纖維素、硝酸纖維素、乙基纖維素与苄基纖維素等应用最为广泛,此等取代基的极性均較其所取代的羟基为小,而体积較大。因此纖維素的取代作用不仅能破坏其中所含氢鍵,降低其极性且能增大分子鏈間的距离,使其具有溶解,熔化与塑型性能。

含有交联結構的高分子物,由于分子鏈不能单独运动,除非設法使所含交联破坏否則不能

使其溶解。在适当溶剂中, 含有交联的高分子物可以溶胀, 而溶胀程度则取决于主链性质, 交联性质以及交联的多寡。若主链的结晶趋向较小, 交联较长而交联数较少, 则溶胀程度较大。高分子物的有限溶胀现象系由于结晶性抑或因为含有交联所导致, 可从该高分子物的结构裂变温度系数(于不同温度溶解相同量溶质所需时间)区别之。若从此项系数所计算的活化能值高达 15—30 仟卡, 则该高分子物的溶解可以断定系由于所含交联的破坏而发生。

高分子链的支化不仅能改变分子的形样, 使其趋向于圆而且能使构型不规则化, 因此含有支链结构高分子物的溶液粘度, 密度以及对溶剂的抗性均将由于分子链的不易定向从而不能获得密致的链束而降低。

由于溶剂的不同或溶液浓度的不同(同一溶剂)可使同一高分子物的分子具有不同的形状。不易揉曲的高分子链在溶剂中呈舒伸状态, 溶剂分子可于分子链间畅流无阻。易于揉曲的高分子链于溶剂中呈捲团状, 溶剂不易沿分子链穿流。在高浓度溶液中, 链与链间有桥搭现象产生(于优良溶剂中此现象不如于不良溶剂中所发生者显著), 若溶液的浓度过高, 分子链将聚集成网状并发生胶凝现象。

在多官能化合物反应系中, 由于主价键交联所形成的凝胶为不可逆现象, 除非施以强力, 否则不能使其破坏。由线型高分子溶液所形成的凝胶为可逆性的触变凝胶, 稍经震盪即被破坏, 静置后则又成为凝胶。

藉分子链间的桥搭作用而形成的触变性凝胶除为可逆外, 尚具有下列特征。

1. 可为第二溶剂破坏。若触变性凝胶系由含有为数不多而间隔较远的极性基团的高分子溶质所形成, 则于此项凝胶中加入适量具有极性的第二溶剂, 后者可使溶质高分子所含极性基团因溶剂化而丧失其与邻近分子链的桥搭作用。

2. 具有漚滤及离浆现象。在触变性凝胶开始形成时, 稠度的骤升, 将使一时未及成为凝胶的溶质分子因难于扩散, 无法与已经形成的凝胶立即进行网合, 故有溶质分子随溶剂分子自凝胶内部漚滤而出的现象发生。久经静置的凝胶有离浆增稠现象, 此系由于胶凝初期未及网合的溶质高分子逐步与已经生成的凝胶进行网合而将溶剂排出所致。

上述触变效应并不限于溶液转变为凝胶的变化, 事实上, 任何分散颗粒的聚结并形成连续而不稳定的网状结构的现象均系由于胶凝作用所导致。因此, 液体粘度的变化(低粘度变为高粘度)亦可以触变效应理解之。在天然橡胶分子链中因存有极少量极性基团(原来存在或因在塑炼时被氧化而形成), 当以石腊油为溶剂制备橡胶胶泥时, 因为极易形成凝胶或高粘度溶液, 所能溶解的橡胶仅百分之几。为了能制得既便于涂刷, 橡胶含量又高的胶泥, 必须加入适量极性溶剂, 表 1 所列于 15 毫升 1% 浓度的橡胶-苯溶液中于加入醇后溶液粘度降低的情况。

表 1 醇对橡胶-苯溶液粘度的影响^[2]

醇	甲 醇				乙 醇				戊 醇			
加入量, 毫升	0	1	2	3	0	4	4.5	5	0	15	17	18
溶液粘度	94	58	44	沉淀	94	43	37	沉淀	94	55	49	沉淀

二、高分子物的塑化作用

高分子物的塑性能于因增塑剂的加入而增加。增塑剂具有降低高分子链间引力的作用, 因而增塑剂的加入可使被增塑物质的塑性流动温度和二级转变点降低, 揉曲性、抗震性以及耐低温等性能增加, 而抗张强度、抗压强度, 软化点以及弹性模量等则将因之减小^[3]。

高分子物的塑化既系由于分子链间歛集作用的削弱而导致, 因此增塑剂可视为高分子物

的溶剂,而增塑效应则决定于:高分子物分子間、增塑剂分子間以及高分子物分子与增塑剂分子間三种引力相对数值的大小。

高分子物与溶剂或增塑剂間的作用可以相律說明之。图 2 所示为高分子物-增塑剂的相

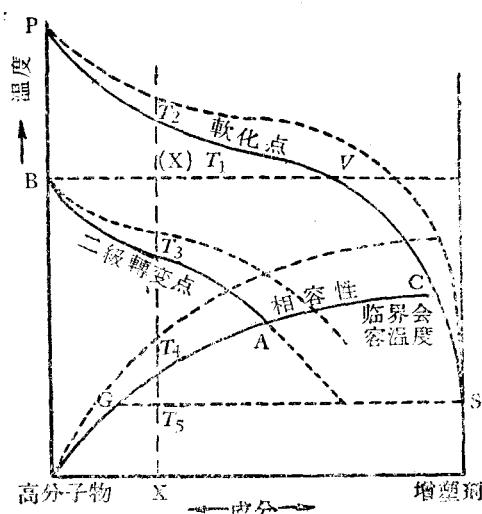


图 2 高分子物-增塑剂相图^[4]

图,图中間断曲线表示当增塑剂所具溶剂本領較低时的情况。PS 为高分子物-增塑剂的軟化点或溶胶-凝胶转变曲线(由于高分子物为同系分子的混合物,为說明多分散性起見,此曲线可以条带表示之,图中其他曲线同),增塑剂含量愈高,被增塑高分子物的胶凝温度愈低;CA 为相容性或平衡溶胀曲线,CA 与 PS 的交点(C)为高分子物与增塑剂的临界会容温度。BA 为高分子物-增塑剂系的二級转变点曲线,由于增塑的加入能于降低高分子物的二級转变点,因此此一曲线基本上系与 PS 相互平行。

按图 2 所示,某一成分为 x , 在温度 T_1 为稳定凝胶的被增塑高分子物其液化温度应大于 T_2 , 二級转变点为 T_3 , 平衡溶胀或相容温度为 T_4 , 在温度低于 T_4 时,該高分子物将有瀝濾現象产生。

T_5 为該高分子物从 T_1 經 T_3 冷却至 T_4 后繼續冷却所达至的温度,在此温度該高分子物将轉变为成分为 G 的凝胶以及成分为 S 的渗出物,后者为純增塑剂或为高分子物的极稀溶液,而 G 則与于温度 T_5 时将高分子物浸入增塑剂內使其达到溶胀时所具成分同。

由于在大于临界会容温度时,高分子物始能与增塑剂互溶,因而于温度为 T_1 时,高分子物于过量增塑剂中将先溶胀为具有成分 V 的溶胀体,然后再变为溶液。

具有溶剂本領較低的增塑剂对于高分子物的軟化点及二級转变点所能导致的影响較小,对于临界会容温度則将增高。因此,含有同一比例增塑剂的高分子物,被溶剂本領較低增塑剂增塑的高分子物的軟化点及二級转变点將較高,而在同一温度下,增塑剂的溶剂本領愈小,与高分子物的相容性亦愈小。

能于借溶剂作用增加高分子物塑性的物质甚多,因为目的性的不同,有选用揮发性溶剂者,有采用高沸点溶剂者,亦有应用于常温下与被增塑高分子物不能完全溶混的物质为增塑剂者。在油漆工业中多以仅能产生暂时增塑作用的揮发性溶剂为增塑剂。于假漆中加入揮发性溶剂后可使其中所含树脂溶解成为低粘度便于噴涂的溶液,噴涂于物体表面后由于增塑效应將随溶剂的揮发而消失,因而可使漆膜所具硬度和机械强度基本上与未被增塑者同。

在以高沸点且能与被增塑物质相容的溶剂为增塑剂时,所产生的增塑作用。由于存有增塑剂关系,被增塑高分子物的性能与未被增塑者有所不同。表 2 所列为某些常用高沸点增塑剂的性質。在所列增塑剂中以邻苯二甲酸二辛酯为最好,不仅揮发性小,而且能賦予制品高度的耐寒性及耐光性。邻苯二甲酸二丁酯对乙烯系高分子物虽具有很強的增塑能力,但因揮发性較大仅能用为其他增塑剂的添加剂。磷酸三甲酚酯能于提高制品的耐寒性和耐燃性,但增塑效应不大。癸二酸酯类亦能提高制品的耐寒性,但有使被增塑物体表面产生粘附現象的弊端,而且有特殊气味。理想的增塑剂应兼具无色,无味,透明,无毒,不燃,不揮发,化学性稳定以及价廉等特点,但在現有的 2000 余种增塑剂中尚无一种能够滿足理想增塑剂的要求。为能取长补短,目前一般多使用混合增塑剂,近年来有采用低分子量的聚酯,聚氨基甲酸酯以及丁

二烯-苯乙烯和丁二烯-丙烯酸共聚物等为增塑剂者^[5-7]，此类增塑剂的优点在于能于长期保持在被增塑高分子物内，逐渐蒸发，自行离析或随溶剂过滤而出的可能性较小。

表 2 某些常用高沸点增塑剂的性质

增 塑 剂	冰点, °C	沸点, °C, 760毫米	比重, 20—25°C	折 射 率 20—25°C, 5893 Å	水中溶解度, %
樟脑	176	204	1.0	1.53	0.2
乙二醇	-12	197	1.115	1.43	完全溶混
甘油	<17.9	290 (部分分解)	1.126	1.475	完全溶混
甘油三乙酸酯	-40	258	1.16	1.43	7.0 (遇热水分解)
蓖麻子油	-12	>300 (部分分解)	0.96	1.48	微
邻苯二甲酸二丁酯	-35	335	1.05	1.495	小于0.02
邻苯二甲酸二辛酯	-50	386	0.985—0.99	1.485—1.49	小于0.02
癸二酸二丁酯	-8	345	0.940—0.945	1.44—1.45	0.01
癸二酸二辛酯	-55	256 (50 毫米)	0.91	1.44—1.45	小于0.02
磷酸三甲苯酯	-35	430	1.185	1.56	小于0.02

增塑剂的挥发度一般系以经过增塑的高分子物薄膜在一定条件下曝晒后所失去的重量衡量之。聚氯乙烯薄膜经曝晒后的失重与所含增塑剂蒸气压间的关系可以下式表示之^[8]：

$$W = \frac{P^2 t}{d} \quad (3)$$

式中 W 为薄膜在 24.5°C 时的失重, P 为增塑剂在 150°C 时的蒸气压(以毫米水银柱计), t 为曝露时间(以年计), d 为薄膜厚度(四分之一吋)。

在常温下与被增塑物质不能完全相容的增塑剂曾被误称为非溶剂性增塑剂。此项增塑剂具有在常温不能与高分子物完全相容,但在塑型温度下则可与之完全溶混的特性。因此,在常温下于增塑剂相内所含高分子物多为较低分子量的可溶物,而于被增塑物质相内所含高分子物则多为高分子量的不溶物。此类增塑剂的优点在于能使被增塑物质于常温下具有一定挠曲性,但机械性能并不因增塑剂的存在而有显著地降低。由于温度的变化以及承受机械应力作用的影响,此类增塑剂自高分子物制品中离析的倾向较大于一增塑剂。

增塑剂对于含有交联结构的高分子物如硫化橡胶以及已经甲醛硬化的酪素塑料等所能显示的作用极微,为增加此类高分子物制品的挠曲性能,可于交联前加入增塑剂。

增塑剂的用量一般为被增塑物质重量的 20% 至 100%, 每一基本克分子高分子物的增塑

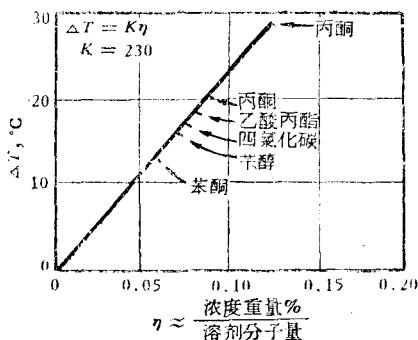


图 3 聚甲基丙烯酸甲酯于存有优良溶剂时软化温度的降低情况^[10]

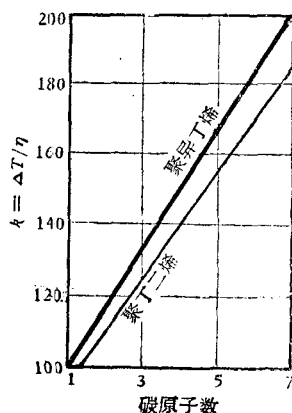


图 4 非极性碳氢高分子物软化温度的降低与脂族溶剂分子中碳原子数的关系^[10]

剂用量, 鮮有大于 1 克分子者。若高分子物的增塑作用确系由于位于高分子鏈上的极性基团被溶剂分子遮蔽因而使高分子鏈間作用力减小所导致, C. H. Жукров^[9] 认为增塑效应在一定程度上服从稀溶液所遵循的定律, 即增塑作用在一定程度上决定于所引入的增塑剂的分子数, 而不决定于增塑剂的分子量。图 3 所示为聚甲基丙烯酸甲酯于存有各种不同优良溶剂时软化温度降低的情况。对于非极性碳氢高分子物, 增塑效应如图 4 所示将决定于增塑剂分子所含的碳原子数。

应该注意, 上述依数效应仅符合于增塑剂与被增塑物质能于完全相容时的情况, 若二者不能完全相容, 则增塑效应将决定于所用增塑剂的溶剂作用, 分子量, 分子体积以及分子形状等方面, 而增塑剂的粘度及其温度系数值将直接影响被增塑高分子物的物理性能。能在低温下保持高流动性能的增塑剂可以降低高分子物在低温时的脆折性。

增塑剂的加入多采用将粉末状高分子物与增塑剂在混合机中进行机械混合的方法, 但亦有在单体聚合前将增塑剂加入然后再行聚合者。在制备薄膜时一般系应用将高分子物与增塑剂溶于同一溶剂中, 然后再加热干燥去除溶剂的方法。

参 考 文 献

- [1] A. X. Schmidt, C. A. Marlies, Principles of High-Polymer Theory and Practice, 1948, pp. 231—234.
- [2] A. X. Schmidt, C. A. Marlies, loc. cit., 1, pp. 82.
- [3] В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, ДАН СССР, **73**, 967, 1950.
- [4] R. S. Colborne, Brit. Plastics, **20**, 346, 1948.
- [5] J. E. Koroly et al., Ind. Eng. Chem., **45**, 1060, 1953.
- [6] G. R. Kloor, Kunststoffe, **44**, 429, 1954.
- [7] D. N. Buttrey, Plasticizers, 1957, pp. 150—167.
- [8] F. C. Patton, India Rubber World, **127**, 371, 1952.
- [9] С. Н. Журков, ДАН СССР, **47**, 493, 1945; **49**, 201, 1945.
- [10] G. F. D'Alcilio, Fundamental Principles of Polymerization, 1952, pp. 149.