

Methods of Evaluation of Polymer-Solvent Interactions

Mohsen Qaderi Darbaqi* and Mohammad Reza Porhoseini
Make and Material College, Malek Ashtar University, Tehran, Iran

Received: 21 August 2013, Accepted: 21 April 2014

Abstract

Common elastomers exhibit similar behaviors in solvents of those for gums under normal condition, but when cured with curing agents they tend to swell in solvents, which is due to different behaviors of rubbery networks in solvents. Studying the thermodynamics of these materials in different solvents and investigating their physico-chemical properties is very important in their molecular design and final applications. Usually the thermodynamics of swollen polymeric materials are defined by Flory-Rehner equation. The most important parameter that has influence on thermodynamics of polymer-solvent interaction is a parameter designated as χ . Although this parameter is the key to better understanding of thermodynamical swelling of rubbery networks but the number of articles which have studied its concept with deeper understanding is few. Therefore, the uncertainty over the determination of this parameter is one of the most crucial problems to evaluate the physico-chemical properties of polymeric networks.

Key Words

polymer-solvent interaction
parameter,
thermodynamic of network,
free energy of network,
swelling of network,
network volume fraction

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mgh1540@ymail.com

روش‌های اندازه‌گیری ضریب برهم‌کنش حلال - پلیمر

محسن قادری درباغی^{*}، محمدرضا پورحسینی

تهران، لویزان، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مواد و ساخت

دریافت: ۱۳۹۲/۵/۳۰، پذیرش: ۱۳۹۳/۲/۱

پلیمرهای الاستومر در حالت عادی، در حلال، رفتاری شبیه به پلاستیک‌ها دارند. اما وقتی با استفاده از عوامل شبکه‌ساز شبکه‌ای می‌شوند، در حلال متورم می‌شوند. این رفتار ناشی از رفتار ترمودینامیکی متفاوت شبکه‌الاستومر است. مطالعه خواص ترمودینامیکی این مواد در حلال‌های مختلف و بررسی خواص فیزیکوشیمیایی آنها، به منظور طراحی مناسب و استفاده بجا اساسی است. ترمودینامیک شبکه متورم پلیمری، معمولاً بر پایه مدل فلوری-رنر، تشریح می‌شود. ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر (χ) مهم‌ترین ضریبی است که محدوده اطمینان به داده‌های حاصل از این مدل را تحت تاثیر قرار می‌دهد. اگرچه این عامل، کلید درک بهتر ترمودینامیک تورم در شبکه‌های الاستومر است، با این وجود، مقالات موجود در ارتباط با این عامل به منظور روشن‌سازی مفهوم آن کافی نیست. همچنین، تعداد کمی از سامانه‌های حلال-پلیمر مطالعه شده‌اند. به همین دلیل، عدم اطمینان در محاسبه این ضریب، از مهم‌ترین مسائل موجود برای محاسبه خواص فیزیکوشیمیایی شبکه‌های پلیمری است.

چکیده



محسن قادری درباغی



محمدرضا پورحسینی

واژگان کلیدی

ضریب برهم‌کنش حلال - پلیمر،
ترمودینامیک شبکه،
انرژی آزاد شبکه،
تورم شبکه،
کسر حجمی شبکه

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mgh1540@ymail.com

امروزه مواد پلیمری به طور گسترده در صنایع شیمیایی، خودروسازی، هوافضا، ساختمانی و... به کار گرفته می شوند [۱]. کاربردهای پراهمیت این مواد در صنایع یادشده زمانی است که در بستری از حلال بکارگرفته می شوند.

پلیمرها در حالت کلی به دو دسته پلاستیک و الاستومر تقسیم می شوند. پلاستیک‌ها وقتی در حلال (با حجم کافی) قرار می گیرند، با گذشت زمان در آن حل می شوند. الاستومرها در حالت عادی در حلال رفتاری شبیه به پلاستیک‌ها دارند، اما وقتی با استفاده از عوامل پخت شبکه‌ای می شوند، میان مولکول‌های الاستومر نقاط اتصال ایجاد می شود. این پلیمرها به جای حل شدن، در حلال متورم می شوند که ناشی از رفتار ترمودینامیکی متفاوت شبکه‌الاستومری با سایر پلیمرهاست. در حقیقت، شبکه‌های پلیمری در حلال تشکیل مخلوط می دهند. بنابراین، دانش و آگاهی دقیق نسبت به رفتار پلیمرها در برابر حلال‌های مختلف و قابلیت پیش‌بینی رفتار این نوع از سامانه‌ها، به منظور طراحی‌های پیشرفته در صنایع مختلف، مثل مخازن سوخت راکت‌ها یا جنگنده‌ها یا به کارگیری این مواد در مصارف عادی مثل درزبندها، عایق‌ها، شیلنگ‌ها و مخازن انتقال سوخت یا واشرها، از مهم‌ترین اهداف پیش روست. از این رو، مطالعه خواص ترمودینامیکی این مواد حین مجاورت با حلال‌های مختلف و بررسی رفتار و خواص فیزیکوشیمیایی مخلوط‌های تشکیل شده، به منظور طراحی مناسب و استفاده بجا از آنها، اساسی است. محلول‌ها و مخلوط‌های حلال- پلیمر، با محلول‌های معمولی کاملاً متفاوت‌اند [۱]. محاسبه تعادل فازی حلال- پلیمر، به علت خواص ویژه محلول یا مخلوط‌های حلال- پلیمر، کارساده‌ای نیست. در یک محلول ساده دوفازی، اندازه نسبی مولکول‌های هر دو جزء بسیار نزدیک به هم است. اما در محلول یا مخلوط‌های حلال- پلیمر، اختلاف بزرگی بین اندازه مولکول‌های هر دو جزء وجود دارد [۲].

وقتی الاستومر پلیمری شبکه‌ای شده در یک حلال خوب قرار می گیرد، به جای اینکه به طور کامل در آن حل شود، بخشی از حلال را جذب می کند و در نتیجه متورم می شود. این زل متورم یک مخلوط است و خواص فیزیکوشیمیایی آن قابل بررسی است [۳]. مفهوم تورم بیانگر یک رقابت بین دو نیروست. انرژی آزاد اختلاط باعث نفوذ و رخنه حلال به داخل پلیمر می شود. این عامل در جهت رقیق‌سازی مخلوط پلیمری است و ایجاد بی‌نظمی ساختاری در شبکه الاستومر می کند. این افزایش بی‌نظمی با افزایش دما بیشتر می شود. در نتیجه تورم ناشی از وجود حلال، زنجیرهای الاستومر

در شبکه شروع به افزایش طول می کنند و یک نیروی عکس‌العمل کشسان، در خلاف جهت تغییر شکل ایجاد می کنند که بخش کشسان انرژی آزاد (elastic component of the free energy) نامیده می شود. در این فرایند، تورم حجمی زمانی که این دو نیرو به تعادل می رسند، به دست می آید [۳].

نظریه کلاسیک رفتار تورمی شبکه‌های پلیمر در حلال‌هایی با جرم مولکولی کوچک، به نتایج کارهای Flory and Wall و James and Guth برمی گردد. مدل Wall-Flory-Rehner یک مدل شبکه افاین (Affine network) است که دارای امکان جابه‌جایی محدود برای نقاط اتصال شبکه در اثر تورم است. چنان که تغییر شکل در ابعاد میکروسکوپی بین هریک از دو نقطه اتصال در شبکه، متناسب با تغییر شکل در این ابعاد است. مدل جیمز- گاف یک مدل شبکه فانتوم (Phantom network) است که نقاط اتصال توده شبکه، در اطراف یک جایگاه متوسط نوسان می کنند. دامنه این نوسانات مشخص کننده شدت تاخیر شبکه در ابعاد ماکروسکوپی در یکی شدن با تغییر شکل تک تک مولکول‌های موجود در شبکه است. پیش‌بینی رفتار تورمی با استفاده از مدل فانتوم احتمالاً واقعی تر است. چراکه نقاط اتصال شبکه، آزادی جابه‌جایی بیشتری را نسبت به مدل افاین دارند، اما دلایل مختلفی برای استفاده مکرر از مدل فلوری یا افاین وجود دارد که یکی از آنها سادگی مدل یاد شده است [۴].

ترمودینامیک شبکه پلیمری متورم، معمولاً بر پایه مدل فلوری- هاگینز یا به طور دقیق‌تر مدل بهبود یافته فرنکل- فلوری- رنر، تشریح می شود. این پژوهشگران به عنوان یک حقیقت دریافتند، در حالت تورم، بخش‌های انرژی آزاد الاستومر و انرژی آزاد ناشی از اختلاط به طور مستقل و مجموع عمل می کنند. چنانچه مجموع تغییرات آنها برابر با تغییرات انرژی داخلی ناشی از تورم ماده است که به شکل معادله زیر تعریف می شود [۵]:

$$\Delta G_T = \Delta G_M + \Delta G_{el} \quad (1)$$

تغییرات انرژی داخلی شبکه پلیمری، در اثر در معرض قرار گرفتن را می توان به شکل تغییر در پتانسیل شیمیایی حلال با دیفرانسیل‌گیری نسبت به تعداد مول اجزا (حلال و پلیمر) به طور زیر بیان کرد [۵]:

$$\frac{\Delta \mu_S^{total}}{RT} = \frac{\Delta \mu_S^{mix}}{RT} + \frac{\Delta \mu_S^{elas}}{RT} \quad (2)$$

در این میان، پژوهشگران مختلف، استفاده از معادله فلوری-

هاگینز، به منظور تشریح و محاسبه سهم مربوط به تغییرات پتانسیل شیمیایی ناشی از اختلاط را به‌طور عمومی پذیرفته‌اند که نهایتاً به شکل زیر است [۵]:

$$\frac{\Delta\mu_S^{\text{mix}}}{RT} = \ln(1 - \phi_r) + \phi_r + \chi\phi_r^2 \quad (3)$$

اما در باره سهم تغییرات انرژی آزاد کَشسان با توجه به نظریه‌های افاین و فانتم مربوط به کَشسانی پلیمرها، معادلات تقریباً مشابهی ارائه شده است، که حالت ساده تعدادی از این معادلات در زیر گزارش شده است [۵]:

$$\frac{\Delta\mu_S^{\text{el}}}{RT} = \frac{\rho_r}{M_c} V_s \left(\phi_r^{1/3} - \frac{2\phi_r}{f} \right) \quad (4)$$

$$\frac{\Delta\mu_S^{\text{el}}}{RT} = \frac{\rho_r}{M_c} V_s \left(1 - \frac{2}{f} \right) \phi_r^{1/3} \quad (5)$$

$$\frac{\Delta\mu_S^{\text{el}}}{RT} = V_r v_1 \left(\phi_r^{1/3} - \frac{\phi_r}{2} \right) \quad (6)$$

$$\frac{\Delta\mu^{\text{el}}}{RT} = \frac{v_r}{M} v_1 \left(1 - \frac{1}{f} \right) \left(\phi_r^{1/3} - 0.5\phi_r \right) \quad (7)$$

مهم‌ترین عامل موثر بر محدوده اطمینان داده‌های حاصل از معادله فلوری-هاگینز یا فلوری-رنر، ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر (χ) است که معمولاً برای هر جفت حلال-پلیمر مقداری ثابت در نظر گرفته می‌شود. ضریب فلوری-هاگینز یا ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر، اختلاف پتانسیل شیمیایی حلال در حالت تشکیل محلول واقعی یا مقدار پتانسیل شیمیایی متناظر حلال در حالت محلول مرجع را بیان می‌کند. این ضریب، یک متغیر ترمودینامیکی پیچیده است که هم از بی‌نظمی ساختاری و هم از گرمای اختلاط تأثیرپذیر است. این ضریب به عنوان معیاری از خوب بودن یک حلال در یک سامانه حلال-پلیمر است. بنابراین، متغیری کلیدی برای تفسیر خواص محلولی پلیمرهای خطی و بیان رفتار تورمی شبکه‌های الاستومر به‌شمار می‌رود [۵].

در حقیقت ضریب برهم‌کنش فلوری-هاگینز، مقیاسی از سازگاری حلال و پلیمر است که مقادیر کمتر آن، نشان دهنده سازگاری بیشتر پلیمر و حلال است. براساس پژوهش‌های انجام شده، مقادیر کمتر از ۰/۵ (مقدار بحرانی برای پلیمرهای با جرم مولکولی زیاد) به عنوان مقدار قابل قبول برای امتزاج‌پذیری پلیمر در حلال در نظر گرفته می‌شود [۲]. ضریب حلالیت فلوری-هاگینز به دو جزء مربوط به بی‌نظمی ساختاری و جزء مربوط به انرژی

بین مولکولی تقسیم می‌شود. جزء بی‌نظمی ساختاری متناظر با حجم آزاد حلال است و انتظار می‌رود با ازدیاد دما افزایش یابد. زیرا، حجم آزاد حلال نیز با دما افزایش می‌یابد. جزء انرژی بین مولکولی متناظر با نیروهای بین مولکولی میان پلیمر و حلال است که افزایش دما، به دلیل کاهش این نیروها، آن را کاهش می‌دهد. بنابراین، وابستگی کلی ضریب حلالیت فلوری-هاگینز به دما، به اثر غالب بستگی دارد [۲].

ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر در اصل توسط فلوری و هاگینز در سال ۱۹۵۳ به عنوان معیاری از انرژی پتانسیل بین مولکولی در محلول‌های پلیمری معرفی شد. در ابتدا این ضریب متناسب با معکوس دما و غیروابسته به مقدار پلیمر در محلول، معرفی شد. اگرچه آزمایش‌های بعدی و نتایج نظری، نشان‌دهنده ضرورت تصحیح این ضریب به عنوان تابعی از مقدار پلیمر در محلول بود. در سال ۱۹۵۷ فلوری پیشنهاد داد، ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر به جای اینکه ثابت در نظر گرفته شود، باید با یک سری توانی از کسر حجمی پلیمر به شکل زیر جایگزین شود [۵]:

$$\chi = \chi_0 + \chi_1\phi_r + \chi_2\phi_r^2 + \dots \quad (8)$$

این نظریه ریاضی‌وار فلوری، پیشرفت عمده‌ای برای روش اولیه اندازه‌گیری ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر بود که مدل را برای به دست آوردن اطلاعات کیفی درباره خواص محلول‌های پلیمری ارائه کرد. بعدها McKenna و همکاران، در سال ۱۹۸۸ تا ۱۹۹۰، احتمالی را مطرح کردند مبنی بر اینکه ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر برای الاستومر شبکه‌ای شده و شبکه‌ای نشده متفاوت است. نهایتاً او و Horkay طی سال‌های ۱۹۸۸ تا ۱۹۹۵، با آزمایش‌هایی که روی سامانه‌های پلیمری متنوع انجام دادند، به این نتیجه دست یافتند، ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر برای الاستومر شبکه‌ای شده با الاستومر شبکه‌ای نشده متفاوت بوده و دارای مقدار بیشتری است. در نهایت McKenna و Horkay نشان دادند، مقدار نهایی ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر برای پلیمرهای شبکه‌ای شده، به کسر حجمی پلیمر وابسته است، اما به جزئیات ساختار شبکه مرتبط نیست [۵].

همان‌طور که اشاره شد، بررسی و بیش‌بینی دقیق رفتار شبکه‌های الاستومر پلیمری در برابر حلال‌های مختلف به منظور طراحی دقیق، یکی از اهداف پژوهشگران در صنایع مربوط به الاستومرهای پلیمری است. بنابراین، اندازه‌گیری دقیق ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر، قدمی موثر در راه دست‌یابی به این هدف است.

درجایی که F سرعت جریان گاز حامل اصلاح شده با دمای ستون، t_r زمان بازداندگی حلال، t_m زمان بازداندگی بی‌اثر، W_s مقدار پلیمر فشرده شده در ستون و Z ضریب اصلاح است. از آنجا که گاز حامل فشرده شده است، کاهش فشار در طول ستون می‌تواند باعث افزایش سرعت جریان حجمی در خروجی (p_0) در مقایسه با مقدار ورودی (p_i) شود. بنابراین، معمولاً یک ضریب اصلاح به کار گرفته می‌شود که به شکل زیر تعریف می‌شود [۲]:

$$j = 3/2 \frac{(p_i - p_0)^2 - 1}{(p_i - p_0)^2 - 1} \quad (12)$$

ضریب حلالیت فلوری-هاگینز (χ) با معادله زیر با استفاده از مقدار ضریب فعالیت نامحدود حلال قابل محاسبه است [۲]:

$$\chi = \ln(\Omega_1^\infty)_{IGC} - \left(1 - \frac{1}{r}\right) + \frac{\ln P_1}{P_2} \quad (13)$$

χ معادله بلنکس و پراسنیز

در سال ۱۹۶۴ بلنکس و پراسنیز، پس از اصلاح نظریه فلوری-هاگینز یک رابطه کمی بین ضریب حلالیت فلوری-هاگینز (χ) و ضریب حلالیت هیلدبرند (Hildebrand solubility parameter) حلال (δ_1) و پلیمر (δ_2) ارائه دادند که حالت اولیه این معادله توسط فلوری و هاگینز در سال ۱۹۵۰ به شکل زیر ارائه شده بود [۱۰، ۱۱]:

$$\chi = \chi_s + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (14)$$

بلنکس و پراسنیز، χ_s را سهم مربوط به بی‌نظمی ساختاری χ معرفی کردند و مقدار ثابت و برابر 0.34 را برای آن در نظر گرفتند. در ترمودینامیک محلول‌های پلیمری، ضریب حلالیت (δ) عامل نشان‌دهنده ظرفیت یک پلیمر برای حل شدن در حلال است. بنابراین، هرچه ضریب حلالیت پلیمر (δ_2) و حلال (δ_1) به هم نزدیکتر باشد، حلالیت پلیمر در حلال بیشتر است [۱۳].

ضریب حلالیت هیلدبرند، براساس مقدار انرژی تبخیر برحجم مولار حلال، محاسبه می‌شود که چگالی انرژی هم‌چسبی نیز نامیده می‌شود. جذر این مقدار، ضریب حلالیت نامیده می‌شود. مقدار این ضریب برای هر مایع، به‌وسیله خواص فیزیکی مایع یا با محاسبه ثابت جذب مولی مایع، محاسبه شده [۱۱] که به شکل زیر معین می‌شود:

$$\delta = \left(\frac{E}{V}\right)^{0.5} \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}^3}\right)^{0.5} \quad (15)$$

روش‌های اندازه‌گیری ضریب برهم‌کنش حلال - پلیمر

روش‌های آزمایشگاهی مختلفی برای اندازه‌گیری و بررسی ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر وجود دارد. روش‌هایی مانند کروماتوگرافی معکوس گازی، گرانونوی ذاتی، استفاده از معادله بلنکس و پراسنیز (Blanks and Prausnitz)، استفاده از معادله فلوری-رنر به همراه داده‌های اسمومتری، استفاده از معادله فلوری-رنر به همراه داده‌های مکانیکی یا آزمون‌های کشش در حالت تورم تعادلی و غیره از این دسته‌اند. در میان پژوهشگران، روش‌های مبنی بر خواص تورمی، به دلیل هزینه کم و راحتی بیشتر از محبوبیت بیشتری برخوردارند [۵]. البته برخی از پژوهشگران در پژوهش‌های خود تنها به ذکر مقدار ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر، بسنده کرده‌اند. Hagen در سال ۱۹۹۶، برای الاستومر طبیعی مقدار $\chi = 0.525$ را در 25°C و Boochathum در سال ۲۰۰۰، برای الاستومر طبیعی مقدار $\chi = 0.45$ و برای الاستومر ایزوپرن مقدار $\chi = 0.45$ را در هپتان، Valentin در سال ۲۰۰۸، برای الاستومر طبیعی مقدار $\chi = 0.393$ در تولوئن، Ikeda در سال ۲۰۰۹، برای الاستومر ایزوپرن مقدار $\chi = 0.45$ و Likozar در سال ۲۰۱۰، برای الاستومر نیتریل و نیتریل هیدروژن‌دار شده مقدار χ را بین $6/49 \times 10^{-5}$ تا 0.797 گزارش کرده‌اند [۵-۹].

χ روش کروماتوگرافی گازی معکوس

اندازه‌گیری χ با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی معکوس (IGC) در یک مخلوط حلال-پلیمر، با معادله بین ضریب فعالیت نامحدود محلول (Ω_1^∞)_{IGC} و حجم بازداندگی (V_g) به شکل زیر بیان می‌شود [۲]:

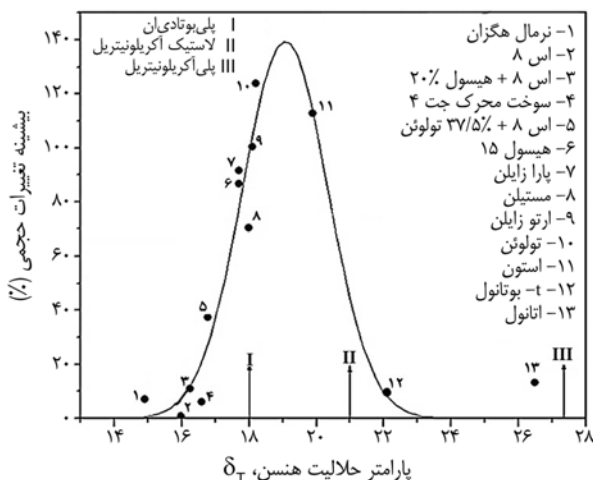
$$\ln(\Omega_1^\infty)_{IGC} = \ln\left(\frac{RT}{V_g M_1 f_1^0}\right) \quad (9)$$

$$\ln(\Omega_1^\infty)_{IGC} = \ln\left(\frac{RT}{V_g M_1 \rho_1^0}\right) - \frac{(B_{11} - V_1) \rho_1^0}{RT} \quad (10)$$

درحالی که T دما (در مقیاس کلونین)، R ثابت ایده‌آل گازها، M_1 جرم مولکولی حلال و f_1^0 فوگاسیتی استاندارد حلال است. معمولاً این مقدار به روش Viria EOS کوتاه شده تا جمله دوم، محاسبه می‌شود. در معادله دوم، B_{11} جمله دوم حلال Viria EOS، ρ_1^0 فشار بخار حلال و V_1 حجم مولار حلال است [۲].

حجم ویژه بازداندگی حلال (V_g) با معادله زیر بیان می‌شود [۲]:

$$V_g = \frac{j(t_r - t_m)F}{W_s} \quad (11)$$



شکل ۱- بیشینه تورم الاستومر نیتریل در حلال‌های مختلف [۱۲].

تورم شبکه در حلال مزبور نسبت به سایر حلال‌ها بیشتر است. Seehra در شکل ۱ نشان داد، نتایج بیشینه تورم با سازگاری ضریب حلالیت هنسن سیال و پلیمر الاستومر قابل تفسیر است و هرچه ضریب حلالیت سیال از پلیمر الاستومر دورتر می‌شود، تورم به شکل یک منحنی گوسی شکل کاهش می‌یابد [۱۲]. همچنین، او برای چند نمونه از الاستومرها و حلال‌های مختلف، مقادیر ضریب حلالیت هنسن را معرفی کرد. نتایج کارهای او در جدول‌های ۱ و ۲ به ترتیب، مشخص شده است [۱۲]. بنابراین، با استفاده از رسم بیشینه تورم برای هر الاستومر پلیمری در حلال‌های مختلف نسبت به ضریب حلالیت آنها و پیدا کردن مقدار بیشینه آن، ضریب حلالیت پلیمر مورد نظر به دست می‌آید. با استفاده از معادله بلنکس و پراسنیز ضریب برهم‌کنش حلال- پلیمر مورد نظر قابل محاسبه است.

٪ روش گرانروی ذاتی

اندازه‌گیری گرانروی ذاتی $[\eta]$ از روش‌هایی است که به علت اطمینان زیاد از داده‌های حاصل، راحتی روش و سرعت زیاد اندازه‌گیری، به‌طور گسترده برای اندازه‌گیری غیرمستقیم ضریب برهم‌کنش حلال- پلیمر به‌کار گرفته می‌شود.

گرانروی ذاتی مخلوط حلال- پلیمر، به شکل گرانروی یک محلول بسیار رقیق پلیمری تعریف می‌شود. مقادیر گرانروی ذاتی با محاسبه مدت زمان جریان‌یابی محلول، به کمک معادلات Haggin and Kraemer به شکل زیر به دست می‌آید [۱۳]:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c \quad (20)$$

در حالی که E انرژی هم‌چسبی قابل محاسبه حجم مولار حلال، (V)، است [۱۲].

اندازه‌گیری انرژی تبخیر مولار برای حلال‌های با جرم مولکولی کم و تبخیر آنها، به منظور محاسبه ضریب حلالیت هیلدبرند این، به طور عملی امکان‌پذیر است. اما این کار برای پلیمرها امکان‌پذیر نیست، زیرا پس از تغییر حالت به مایع، در اثر گرما تخریب می‌شوند. مشکل اصلی تعریف ضریب برهم‌کنش توسط هیلدبرند این بود که ضریب برهم‌کنش را تنها ناشی از نیروی پراکنش در نظر می‌گرفت و سهمی برای برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی و پیوندهای هیدروژنی قائل نبود. این تقریب زمانی صحیح است که تنها از حلال‌های غیرقطبی، مانند سیکلوهاگزان، استفاده شود. اما در باره حلال‌های قطبی، مانند تراهایدروفران، این تقریب مناسب نیست [۱۳]. از این رو، Hansen در سال ۱۹۶۹ مفهوم ضریب حلالیت هیلدبرند را با معرفی انرژی هم‌چسبی به شکل سه بخش جدا از هم تعریف کرد: نیروهای اتمی (پراکنده کننده)، E_D ، نیروهای دوقطبی مولکولی، E_p و پیوندهای هیدروژنی مولکولی، E_H ، که این سه بخش منجر به تعریف ضریب حلالیت هنسن به شکل زیر می‌شود [۱۲، ۱۳]:

$$\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (16)$$

$$\delta_T^2 = \frac{E}{V\delta_d^2} = \frac{E_d}{V\delta_p^2} = \frac{E_p}{V\delta_h^2} = \frac{E_h}{V} \quad (17)$$

که δ_d^2 ، δ_p^2 ، δ_h^2 و δ_T^2 ضریب‌های حلالیت هنسن نامیده می‌شوند [۱۲، ۱۳]. بنابراین، تغییری در معادله بلنکس و پراسنیز ضروری است که شامل تاثیر نیروهای دوقطبی و هیدروژنی در محاسبه ضریب برهم‌کنش فلوری- هاگینز است. این تغییر، شرط استفاده از ضریب حلالیت هنسن به جای ضریب هیلدبرند است. از این رو، ضریب حلالیت فلوری- هاگینز با اصلاح معادله بلنکس و پراسنیز به شکل زیر قابل محاسبه است [۱۳]:

$$\chi = \chi_s + \frac{V_1}{RT} A_{12} \quad (18)$$

$$A_{12} = [(\delta_1)_d - (\delta_2)_d]^2 + 0.25 [(\delta_1)_p - (\delta_2)_p]^2 + 0.25 [(\delta_1)_h - (\delta_2)_h]^2 \quad (19)$$

Seehra در سال ۲۰۱۱، تورم شبکه الاستومر پلیمری را در حلال‌های مختلف بررسی کرد که ضریب حلالیت متفاوتی داشتند. وی نشان داد، هرچه ضریب حلالیت شبکه الاستومر به حلال نزدیکتر باشد،

جدول ۱- مقادیر ضریب حلالیت هسنن برای پلیمرهای مختلف، گزارش شده توسط Seehra [۱۲].

ضریب حلالیت هسنن					نوع الاستومر	
R_o	δ_h	δ_p	δ_d	δ_T	آکریلونیتریل (%)	بوتادیان (%)
۶۲/۹	۲/۴	۸/۸	۶/۱۸	۰/۲۱	نیتریل	
۵۵/۶	۴/۳	۳/۲	۵/۱۷	۰/۱۸	بوتادیان	
۹/۱۰	۱/۹	۱/۱۴	۷/۲۱	۴/۲۷	آکریلونیتریل	
					آکریلونیتریل (%)	بوتادیان (%)
-	۱/۵	۸/۵	۸/۱۸	۳/۲۰	۰/۳۰	۰/۷۰
-	۳/۵	۳/۶	۹/۱۸	۷/۲۰	۰/۳۴	۰/۶۶
-	۶/۵	۸/۶	۱/۱۹	۰/۲۱	۰/۳۸	۰/۶۲
-	۳/۶	۲/۸	۶/۱۹	۱/۲۲	۰/۵۰	۰/۵۰

عبور حلال خالص از همان لوله محاسبه می‌شود. گرانیوی ویژه نیز با کاهش یک واحد از گرانیوی نسبی به دست می‌آید و مقدار آن نشان‌دهنده مقدار افزوده شده به گرانیوی حلال در اثر افزایش پلیمر است. ابتدا با استفاده از مقادیر حاصل برای گرانیوی ویژه و نسبی نسبت به غلظت محلول، معادلات هاگینز و کرامر رسم می‌شوند. از محل تلاقی این دو رابطه در غلظت صفر، گرانیوی

$$\frac{(\ln[\eta])_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 c \quad (21)$$

در معادلات بالا، c غلظت محلول پلیمری، K_{HH} ضریب هاگینز، K_K ضریب کرامر، η_{sp} گرانیوی ویژه و η_r گرانیوی نسبی است. گرانیوی نسبی از رابطه بین مدت زمان جریان‌یابی محلول پلیمری از یک لوله موئین با قطر و طول مشخص، نسبت به مدت زمان

جدول ۲- مقادیر ضریب حلالیت هسنن برای حلال‌های مختلف، گزارش شده توسط Seehra [۱۲].

ضریب حلالیت هسنن				حلال
δ_h	δ_p	δ_d	δ_T	
۰/۲	۴/۱	۰/۱۸	۲/۱۸	تولوئن
۱/۳	۰/۱	۸/۱۷	۰/۱۸	ارتوزایلین
۱/۳	۰/۱	۴/۱۷	۷/۱۷	پارازایلین
۶/۰	۰/۰	۰/۱۸	۰/۱۸	مستیلن
۱/۳	۰/۰	۴/۱۷	۷/۱۷	هیسول-۱۵
۵/۰	۲/۰	۶/۱۶	۶/۱۶	جی پی-۸
۰/۰	۰/۰	۰/۱۶	۰/۱۶	اس-۸
۴/۱۹	۸/۸	۸/۱۵	۵/۲۶	ایتیل‌الکل
۷/۱۴	۱/۵	۲/۱۵	۸/۲۱	t- بوتانول
۰/۰	۰/۰	۹/۱۴	۹/۱۴	نرمال هگزان
۰/۷	۴/۱۰	۵/۱۵	۹/۱۹	استون
۷/۰	۰/۰	۳/۱۶	۳/۱۶	اس-۸-۲۰% هیسول
۸/۰	۵/۰	۸/۱۶	۸/۱۶	اس-۸-۳۷% تولوئن

نشده و $\alpha_s^3 = \varphi_2^{-1}$ است. در این میان، پتانسیل شیمیایی حلال به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = N \left(\frac{\partial \Delta F_m}{\partial n_1} \right)_{T,P} + \left(\frac{\partial \Delta F_{el}}{\partial \alpha_s} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial \alpha_s}{\partial n_1} \right) \quad (28)$$

با تعریف درصد تغییر حجم به شکل معادله (29) و استفاده از معادله‌های (26) و (27)، معادله (28) به شکل معادله (30) به دست می‌آید:

$$\alpha_s^3 = \frac{([V]_0 + n_1 v_1 / N)}{V_0} \quad (29)$$

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 + \frac{v_1}{VM_c} \left(\varphi_2^{1/3} - \frac{\varphi_2}{2} \right) \right] \quad (30)$$

که در این معادله، v_1 حجم مولار حلال است.

در مرحله بعد، برای محاسبه χ احتیاج به اندازه‌گیری دقیق تغییرات پتانسیل شیمیایی حلال با دستگاه اسمومتر است. ابتدا حلال به مخزن این دستگاه وارد شده و مقدار تورم شبکه پلیمری (φ_2) با استفاده از مقدار حلال جذب شده در مخزن اسمومتر، محاسبه می‌شود. در همان زمان، اختلاف دمای بین نمونه متورم و حلال مرجع اندازه‌گیری می‌شود. سپس، تغییرات پتانسیل شیمیایی با استفاده از معادله زیر در هر لحظه از تورم گزارش می‌شود [3]:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = -\frac{LM_1}{RT_0^2} \Delta T \quad (31)$$

در این معادله، L گرمای ویژه تبخیر حلال مصرفی، T_0 دمای مرجع و M_1 جرم مولکولی حلال است.

از آنجا که کسر حجمی پلیمر (φ_2) تا زمان رسیدن شبکه پلیمری به تعادل، با زمان تغییر می‌کند، برای بررسی تغییرات χ نسبت به تغییرات کسر حجمی پلیمر در زمان از معادله زیر استفاده می‌شود و مقدار χ برای زمان‌های پیش از تورم نهایی شبکه پلیمر به دست می‌آید [3]:

$$\frac{\frac{\Delta \mu_1}{RT} - \ln(1 - \varphi_2) \varphi_2 - \frac{\varphi_2 v_1}{(\bar{VM}_c) \left(\varphi_2^{1/3} - \frac{\varphi_2}{2} \right)}}{\varphi_2} = \varphi_2 \quad (32)$$

با رسم معادله (34) برحسب کسر حجمی شبکه پلیمر در مخلوط نسبت به عبارت سمت چپ معادله، مقدار ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر و رفتار آن در مدت زمان رسیدن به تعادل تورمی

ذاتی محاسبه می‌شود [13]. در سال 1997، Leca و Segarceanu روش جدیدی برای محاسبه اجزای مختلف ضریب حلالیت پلیمر در محلول پلیمری، با استفاده از مقادیر گرانیوی ذاتی ارائه کردند. در این روش، مقادیر گرانیوی ذاتی به وسیله گرانیوی ذاتی حلالی که بیشترین مقدار را می‌دهد، به شکل زیر بی‌بعد می‌شود [13]:

$$\delta_{d,2} = \frac{\sum_i^n \delta_{d,i} [\eta]_i}{\sum_i^n [\eta]_i} \quad (22)$$

$$\delta_{p,2} = \frac{\sum_i^n \delta_{p,i} [\eta]_i}{\sum_i^n [\eta]_i} \quad (23)$$

$$\delta_{h,2} = \frac{\sum_i^n \delta_{h,i} [\eta]_i}{\sum_i^n [\eta]_i} \quad (24)$$

در این معادلات، زیرنویس i نمایانگر حلال استفاده شده است. در نهایت، ضریب حلالیت نهایی پلیمر با استفاده از تعریف معادله (16) محاسبه می‌شود [13].

پس از محاسبه ضریب حلالیت پلیمر با استفاده از گرانیوی ذاتی، می‌توان با استفاده از معادله برنکس و پراسنیز مقدار ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر را محاسبه کرد.

استفاده از معادله فلوری-هاگینز به همراه داده‌های اسمومتری

در پژوهشی، گروه پلیمر دانشگاه کمبریج، انرژی آزاد اختلاط یک نمونه خام پلیمری همگن را در یک حلال خالص برابر مجموع انرژی آزاد اختلاط و انرژی آزاد متناظر با تورم شبکه پلیمری به شکل زیر در نظر گرفتند [3]:

$$\Delta F = \Delta F_m + \Delta F_{el} \quad (25)$$

که انرژی آزاد اختلاط، به وسیله تعداد مولکول‌های حلال، n_1 کسر حجمی حلال و پلیمر، φ_1 و φ_2 ، و ضریب برهم‌کنش فلوری-هاگینز به حالت زیر تعریف می‌شود:

$$\Delta F_m = kT [n_1 \ln \varphi_1 + \chi n_1 \varphi_2] \quad (26)$$

سهم انرژی آزاد متناظر با تورم به شکل زیر تعریف شده است:

$$\Delta F_{el} = \left[kT \frac{V_0}{VM_c} \right] [3\alpha_s^2 - 3 - \ln \alpha_s^3] \quad (27)$$

درحالی که V حجم ویژه پلیمر، V_0 حجم شبکه الاستومر متورم

معین می‌شود.

استفاده مستقیم از معادله فلوری-رنر در حالت تعادل

همان طور که در بخش مقدمه گفته شد، پژوهشگران دریافته‌اند، در حالت تورم جزء انرژی آزاد الاستومر و انرژی آزاد ناشی از اختلاط، به‌طور مستقل و مجموع عمل می‌کنند. مجموع تغییرات آنها، تغییرات انرژی داخلی پلیمر بوده که ناشی از تورم است. زمانی که الاستومر پلیمری به حالت تورم نهایی خود می‌رسد، تغییرات انرژی داخلی آن صفر می‌شود. در این حالت، الاستومر متورم شده در حلال، در سطح جدیدی از انرژی قرار می‌گیرد. معادله‌ای که در این حالت برای مدل کردن الاستومر پلیمری به کار گرفته می‌شود، معادله فلوری-رنر است که در حالت شبکه افاین و فانوم، به عنوان نمونه، به شکل‌های زیر تعریف می‌شود:

$$\ln(1-\phi_r) + \phi_r + \chi\phi_r^2 = \frac{\rho_r}{M_c} v_r \left(1 - \frac{2}{f}\right) (\phi_r^{1/3} - 0.5\phi_r) \quad (33)$$

$$\ln(1-\phi_r) + \phi_r + \chi\phi_r^2 = V_r v_1 \left(\phi_r^{1/3} - \frac{\phi_r}{2}\right) \quad (34)$$

$$\ln(1-\phi_r) + \phi_r + \chi\phi_r^2 = \frac{\rho_r}{M_c} V_s \left(1 - \frac{2}{f}\right) \phi_r^{1/3} \quad (35)$$

$$\ln(1-\phi_r) + \phi_r + \chi\phi_r^2 = \frac{\rho_r}{M_c} v_r \left(1 - \frac{2}{f}\right) (\phi_r^{1/3} - 0.5\phi_r) \quad (36)$$

که معادلات (33) و (34) به عنوان مدل افاین و معادلات (35) و (36) به عنوان مدل فانوم در مقالات پژوهشگران آمده است. نکته مشترک در هر چهار معادله، وجود دو ضریب مجهول در هر معادله است. متغیر مجهول اول جرم مولکولی بین نقاط اتصال در هر شبکه یا چگالی اتصالات عرضی شبکه و متغیر مجهول دوم ضریب برهم‌کنش فلوری-هاگینز است.

از روش‌های محاسبه ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر استفاده از معادله فلوری-رنر است. Marzocca از پژوهشگرانی است که در سال ۲۰۰۷، به منظور ارزیابی خواص فیزیکوشیمیایی الاستومر بوتادی‌ان استیرن و مطالعه رفتار ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر در فرایند تورم، از این معادله استفاده کرده است.

وی به منظور ارزیابی جرم مولکولی بین نقاط اتصال شبکه، داده‌های تنش-کرنش یک‌بعدی اندازه‌گیری شده را در چهارچوب مدل تغییر صورتبندی لوله‌ای، که توسط Heinrich ارائه شده بود، تحلیل کرد. این مدل، تفکیک مناسبی از محدودیت‌های ایجاد شده به وسیله اتصالات عرضی و محدودیت‌های متناظر با رفتارهای

مکانیکی ایجاد می‌کند تا ارزیابی قابل اطمینانی از جرم مولکولی بین نقاط اتصال موجود در شبکه پلیمری، به دست آید. همچنین، ارتباط بین تنش (σ) و نسبت کرنش (λ) با این مدل به شکل زیر بیان می‌شود [۱۴]:

$$\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = G_c + G_n f(\lambda) \quad (37)$$

$$f(\lambda) = 2 \frac{\lambda^{0.5} - \lambda^{-\beta}}{\beta(\lambda^2 - \lambda^{-1})} \quad (38)$$

در معادله (38)، β آسایش مدل لوله‌ای در حالت تغییر شکل یافته، نسبت به حالت تغییر شکل نیافته متناظر با حالت تعادل است. در اینجا $\beta \sim 1$ در نظر گرفته شده است. در این معادلات، G_n و G_c به ترتیب، سهم محدودیت‌های ایجاد شده به وسیله اتصالات عرضی و محدودیت‌های متناظر با رفتار مکانیکی هستند. G_c با معادله زیر به عوامل مولکولی مرتبط می‌شود [۱۴]:

$$G_c = AkT \left\{ v_c - \frac{2\rho N_A}{(f-2)M_n} \right\} \quad (39)$$

که در این معادله، f عاملیت عامل پخت (در این پژوهش عامل پخت گوگرد است که برای آن عاملیت چهار در نظر گرفته شده است)، v_c تراکم اتصالات عرضی، k ، N_A و T به ترتیب، عدد آوگادرو، ثابت بولتزمن و دمای مطلق هستند. A ضریب ریزساختار است که وابسته به نسبت بین مقدار نوسانات اتصالات عرضی به فاصله انتها تا انتهای زنجیر شبکه پلیمری است. او با استفاده از معادله زیر، چگالی اتصالات عرضی به دست آمده از معادله بالا را به جرم مولکولی بین نقاط اتصال موجود در شبکه پلیمری نسبت داد [۱۴]:

$$v_c = \frac{\rho}{2 \left(\frac{1}{M_c} - \frac{1}{M_n} \right)} \quad (40)$$

Marzocca در این پژوهش، با به دست آوردن مقدار M_c با روش مکانیکی و استفاده از معادله فلوری-رنر مقدار χ را در حالت تورم تعادلی برای مقادیر مختلف جرم مولکولی بین نقاط اتصال شبکه به دست آورد. وی همچنین با استفاده از دو عبارت اول معادله (۸)، همان طور که در شکل ۲ مشخص است، رابطه بین کسر حجمی شبکه الاستومر پلیمری را با ضریب حلالیت فلوری-هاگینز برای الاستومر استیرن-بوتادی‌ان در حلال تولوئن با مقدار $\phi_2 = 0.258 - 0.528\chi$ استخراج کرد [۱۴]، که معادله (۸) توسط

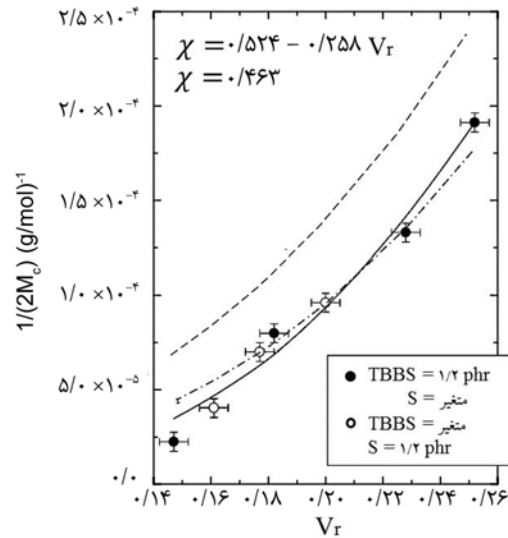
بوتادیان و حلال تولوئن معادله $\phi_2 = 1/13 - 0/19 \chi$ را برای پلیمر اشباع از صورتبندی سیس و معادله $\phi_2 = 1/16 - 0/22 \chi$ را برای پلیمر دارای مقدار میانه‌ای از صورتبندی سیس گزارش کرد [۱۵].

نتیجه‌گیری

ضریب برهم‌کنش فلوری-هاگینز یا حلال-پلیمر، کلید درک بهتر ترمودینامیک تورم در شبکه‌های الاستومر است. با این حال، مقالات موجود در باره این موضوع برای روشن‌سازی مفهوم این ضریب کافی نیست، زیرا تنها تعدادی کمی از سامانه‌های حلال-پلیمری مطالعه شده‌اند. به همین دلیل، عدم اطمینان در محاسبه این ضریب، از مهم‌ترین مسائل موجود برای محاسبه خواص فیزیکوشیمیایی پلیمرهاست. در میان روش‌های یاد شده، آزمون‌های تورم به علت سهولت اندازه‌گیری و هزینه کم، گزینه مناسب‌تری برای اندازه‌گیری این خواص در پلیمرها به شمار می‌آیند.

مراجع

- Diez E., Ovejero G., Dolores M., Diaz I., and Bertholdy S., *Thermodynamic Interaction between PVA-Solvent Mixtures, by Means of Invers Gas Chromatography Measurements*, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040, Madrid, Spain, 2009.
- Diez E., Ovejero G., Romero M.D., and Diaz I., *Polymer-solvent Interaction Parameters of SBS Rubber by Inverse Gas Chromatography Measurements*, Grupode Catálisisy Procesosde Separación (CyPS), Departamento deIngeniería Química, Facultad de CQuímicas, Universidad Complutensede Madrid, Avda. Complutense s/n28040Madrid, Spain, 2010.
- Swelling Measurements of Cross-linked Polymer, *Consultation Testing and Instrumentation for Polymeric Material*, Cambridge Polymer Group, USA.
- Nandi S., and Winter H.H., Swelling Behavior of Partially Cross-link Polymer: A Ternary System, *Macromolecules*, **38**, 4447-4455, 2005.
- Valentin J.L., Carretero-Gonzalez J., Mora-Barrantes I., Chasse W., and Saalwachter K., Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiment in Natural Rubber, *Macromolecules*, **41**, 4717-4729, 2008.
- Hagen R., Salmen L., and Stenberg B., Effects of the Type of Crosslink on Viscoelastic Properties of Natural Rubber, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 1997-2006, 1996.
- Boochathum P. and Prajduktake W., Vulcanization of Cis-andtrans-Polyisoprene and Their Blend: Cure Characteristics and Crosslink Distribution, *Eur. Polym. J.*, **37**, 417-427, 2001.
- Ikeda Y., Higashitani N., Hijikata K., Kokoba Y., and Endo Y., Vulcanization: New Focus on Traditional Technology by Small-Angle Neutron Scattering, *Macromolecules*, **42**, 2741-2748, 2009.
- Likoza B. and Major Z., Morphology, Mechanical, Cross-linking, Thermal, and Tribological Properties of Nitrile and



شکل ۲- رسم نقاط اتصال در شبکه برای مقادیر جرم بین مولکولی بر اساس کسر حجمی الاستومر در حالت تورم تعادلی [۱۴].

فلوری در سال ۱۹۵۷ برای ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر، ارائه شده بود. همچنین، او در پژوهش دیگری برای سامانه الاستومر

- Hydrogenated Nitrile Rubber/Multi-walled Carbon Nanotubes Composites Prepared by Melt Compounding: The Effect of Acrylonitrile Content and Hydrogenation, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 565-573, 2010.
10. Blanks R.F. and Prausnitz J.M., Thermodynamics of Polymer Solubility in Polar and Nonpolar Systems, *Indust. Eng. Chem. Fund.*, **3**, 1-8, 1964.
 11. Starmer P.H., Swelling of Nitrile Rubber Vulcanizates by Polar and Non-Polar Liquids-Part 1, *J. Elastomer. Plast.*, **25**, 120-142, 1993.
 12. Seehra M.S., Structural Characteristic and Swelling Mechanism of two Commercial Nitrile-Butadiene Elastomer in Various Fluids, *Polym. Test.*, **29**, 477-482, 2010.
 13. Ovejero G., Romero M.D., Diez E., and Diaz I., Thermodynamic Interaction of three SBS (Styrene-Butadiene-Styrene) Triblock Copolymers with Different Solvents, by Means of Intrinsic Viscosity Measurements, *Eur. Polym. J.*, **46**, 2261-2268, 2010.
 14. Marzocca A.J., Evaluation of Polymer-Solvent Interaction Parameter for the System Cured Styrene Butadiene Rubber and Toluene, *Eur. Polym. J.*, **43**, 2682-2689, 2007.
 15. Marzocca A.J., Rodriguez A.L., Sorichetti P., and Mosca H.O., Cure Kinetic and Swelling Behavior in Polybutadiene Rubber, *Polym. Test.*, **29**, 477-482, 2010.