

Природа растворов полимеров,
особенности их физико-химических
свойства. Гидрогели, способы их
получения и физико-химические
свойства.

Лекция 10

Растворы полимеров – истинные растворы

Истинный раствор – это молекулярно-дисперсная система, для которой характерны следующие признаки:

- самопроизвольность образования и термодинамическая устойчивость, обратимость;
- постоянство концентрации во времени;
- гомогенность.

Правило фаз Гиббса $(F = n + 2 - r)$

$$F + C = K + 1,$$

где:

F – число фаз,

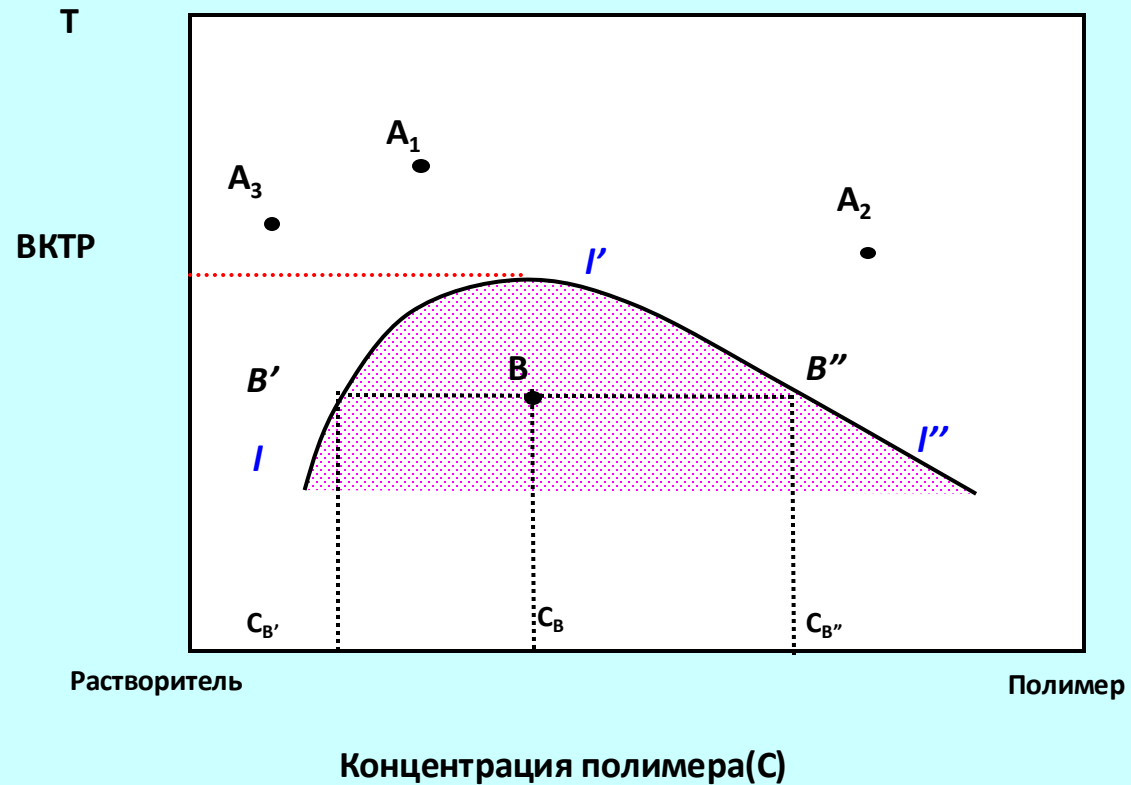
K – число компонентов,

C – число степеней свободы, т.е. число переменных, которое можно произвольно менять без нарушения числа фаз.

Графическим изображением правила фаз Гиббса является **диаграмма состояния (или фазовая диаграмма)**

Фазовые диаграммы системы полимер – растворитель

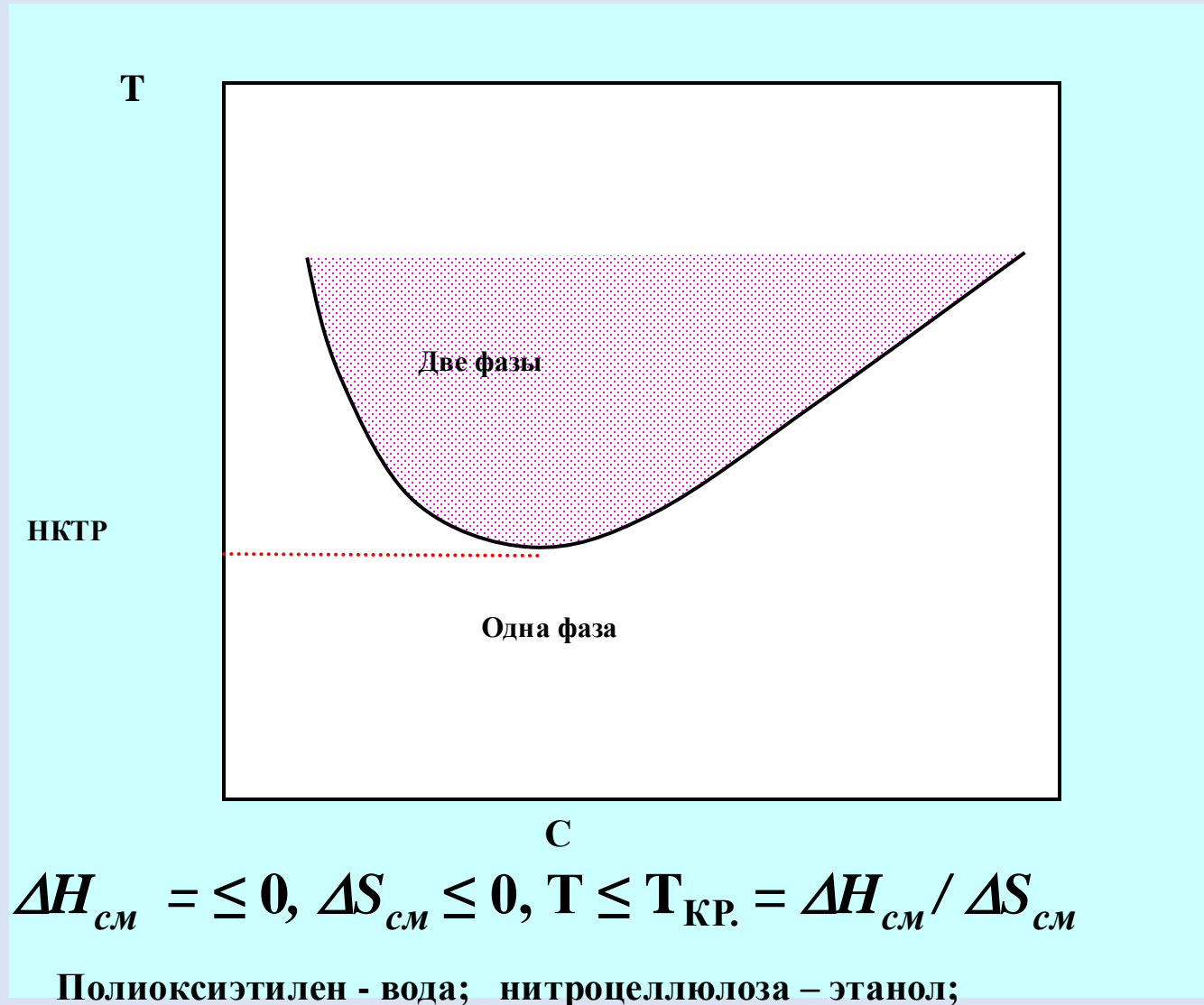
Система с верхней критической температурой растворения (ВКТР)



$$\Delta H_{см} = \geq 0, \Delta S_{см} \geq 0, T \geq T_{кр.} = \Delta H_{см} / \Delta S_{см}$$

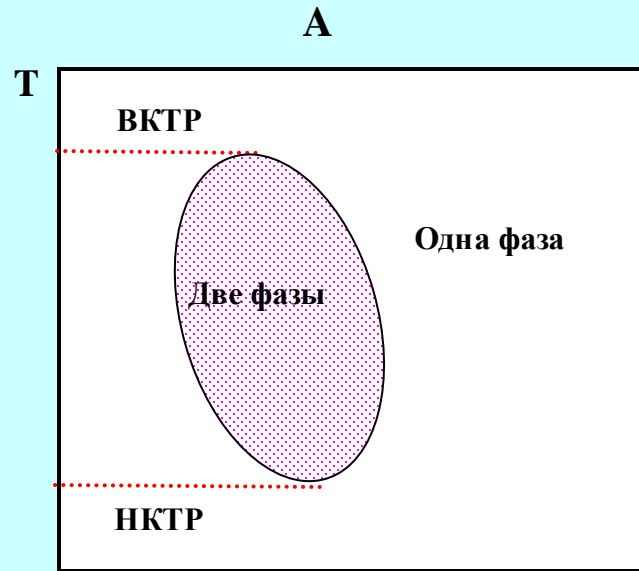
Полистирол-циклогексан; Полиизобутилен - бензол

**Фазовые диаграммы системы полимер – растворитель
Система с нижней критической температурой растворения (НКТР)**

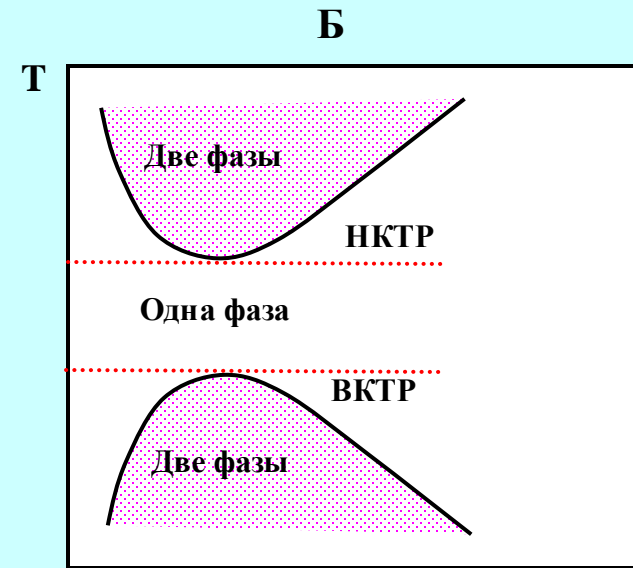


Фазовые диаграммы системы полимер – растворитель

Системы с НКТР и ВКТР



$$ВКТР \geq НКТР$$



$$ВКТР \leq НКТР$$

| Система | ВКТР, °С | НКТР, °С |
|----------------------------|----------|----------|
| Полистирол – циклогексан | 30 | 180 |
| Полистирол – циклопентан | 6 | 150 |
| Полистирол – этилбензол | -5,8 | 295 |
| Полиизобутилен – бензол | 23 | 160 |
| Поливинилацетат – метанол | -3 | 206 |
| Поливиниловый спирт – вода | - | 231 |

ВКТР – это та минимальная температура выше которой ни при какой концентрации раствора полимера не наблюдается расслоения в системе. Отвечающая ей концентрация называется критической концентрацией. Примером систем с ВКТР могут служить ацетилцеллюлоза-хлороформ, полиизобутилен-бензол, полистирол-циклогексан.

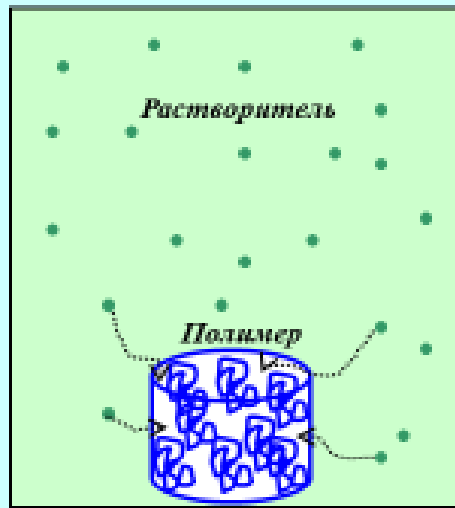
НКТР – это максимальная температура, ниже которой ни при какой концентрации раствора не наблюдается расслоения в системе. Например, полиэтиленоксид-вода, метилцеллюлоза-вода, нитроцеллюлоза-этиловый спирт обладают НКТР .

Набухание – это процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением массы, объема полимера и изменением конформаций его макромолекул.

Особенности процессов растворения полимеров

i

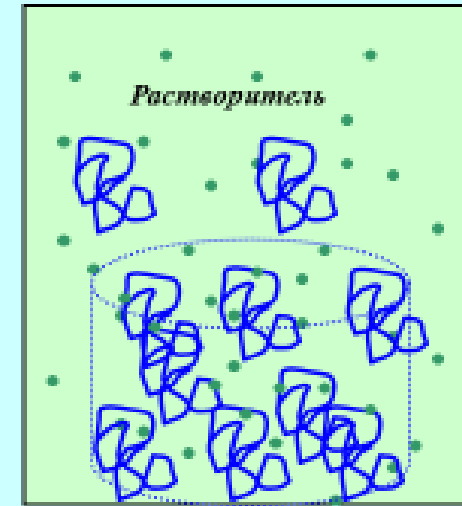
1.



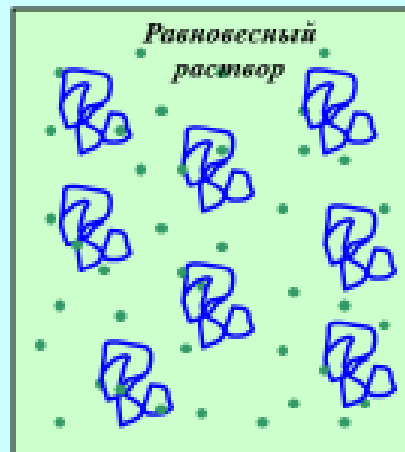
2.



3.



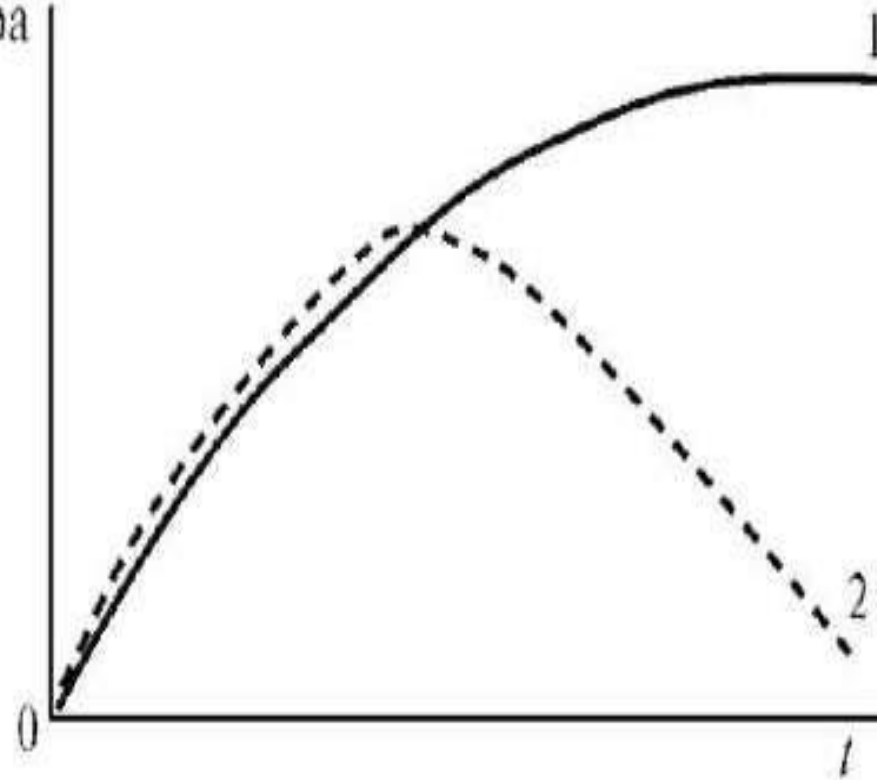
4.



Равновесная степень набухания

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0};$$
$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

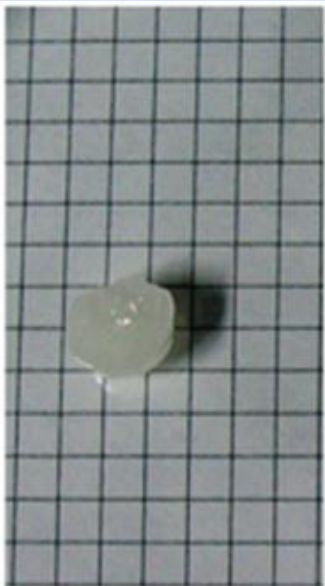
в полимера



неограниченное

ограниченное

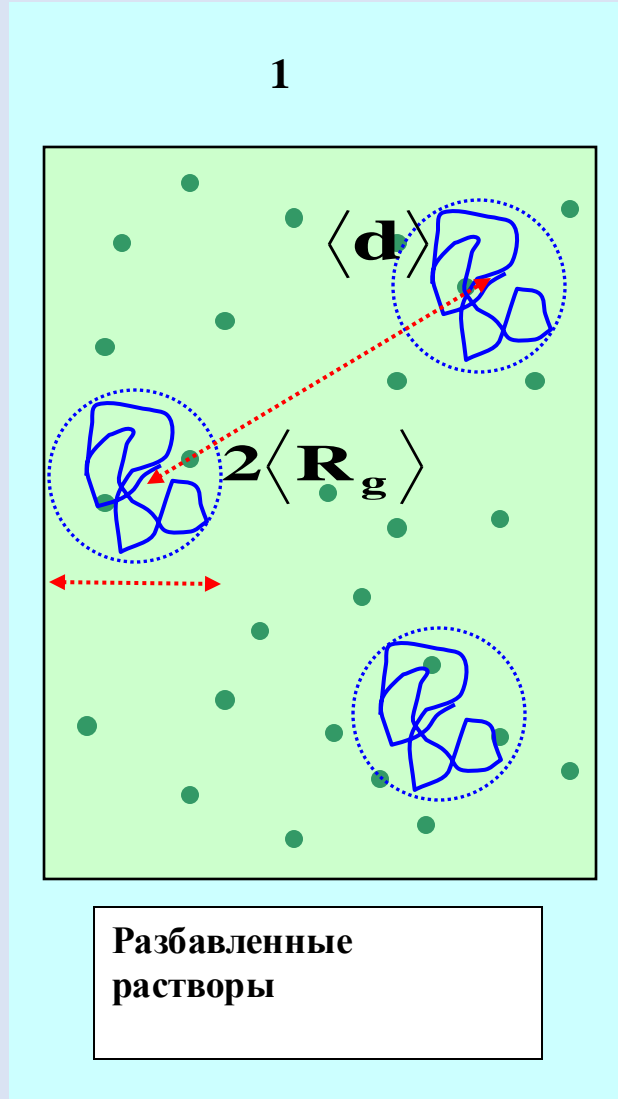
a



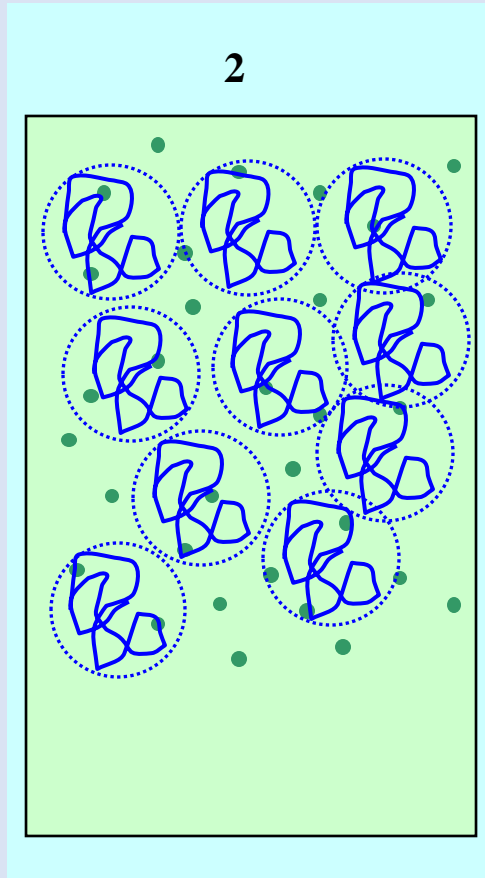
b



Концентрационные режимы полимерных растворов

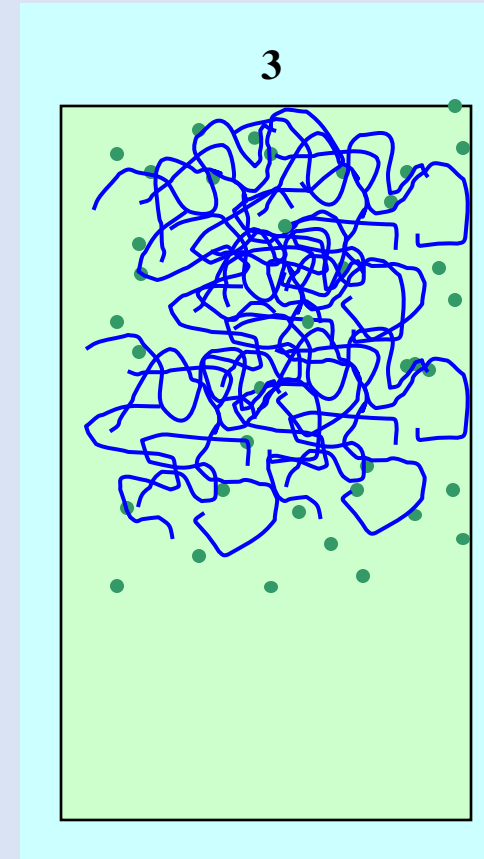


$$d \gg 2R_G$$



Полуразбавленные
растворы

$$d \leq 2R_G$$



Концентрированные
растворы

$$d \leq A$$

A – статистический сегмент

$$\Delta G = (G_{p-ra} - \Sigma G_{комп}) = \Delta H - T\Delta S < 0$$

G_{p-ra} – изобарно-изотермический потенциал раствора;

$\Sigma G_{комп}$ – сумма изобарно-изотермических потенциалов компонентов до растворения;

$\Delta H = H_{p-ra} - \Sigma H_{комп}$ – изменение энтальпии системы при растворении;

$\Delta S = S_{p-ra} - \Sigma S_{комп}$ – изменение энтропии системы при растворении.

Самопроизвольное растворение полимера возможно в следующих случаях:

1. $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$.
2. $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, при условии $|\Delta H| > |T\Delta S|$.
3. $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, при условии $|\Delta H| < |T\Delta S|$.
4. $\Delta H = 0$ и $\Delta S > 0$.

Уравнение состояния раствора полимера

Уравнением состояния называется уравнение, связывающее в интегральной форме давление, объем, температуру, концентрацию и другие свойства системы, находящейся в равновесии. Общий вид уравнения: $f(P, V, T, \dots)=0$, или его можно решить относительно одного свойства, например, давления $P=f'(V, T, \dots)$.

$$\frac{\pi}{C_2} = RT(A_1 + A_2 C_2 + \dots)$$

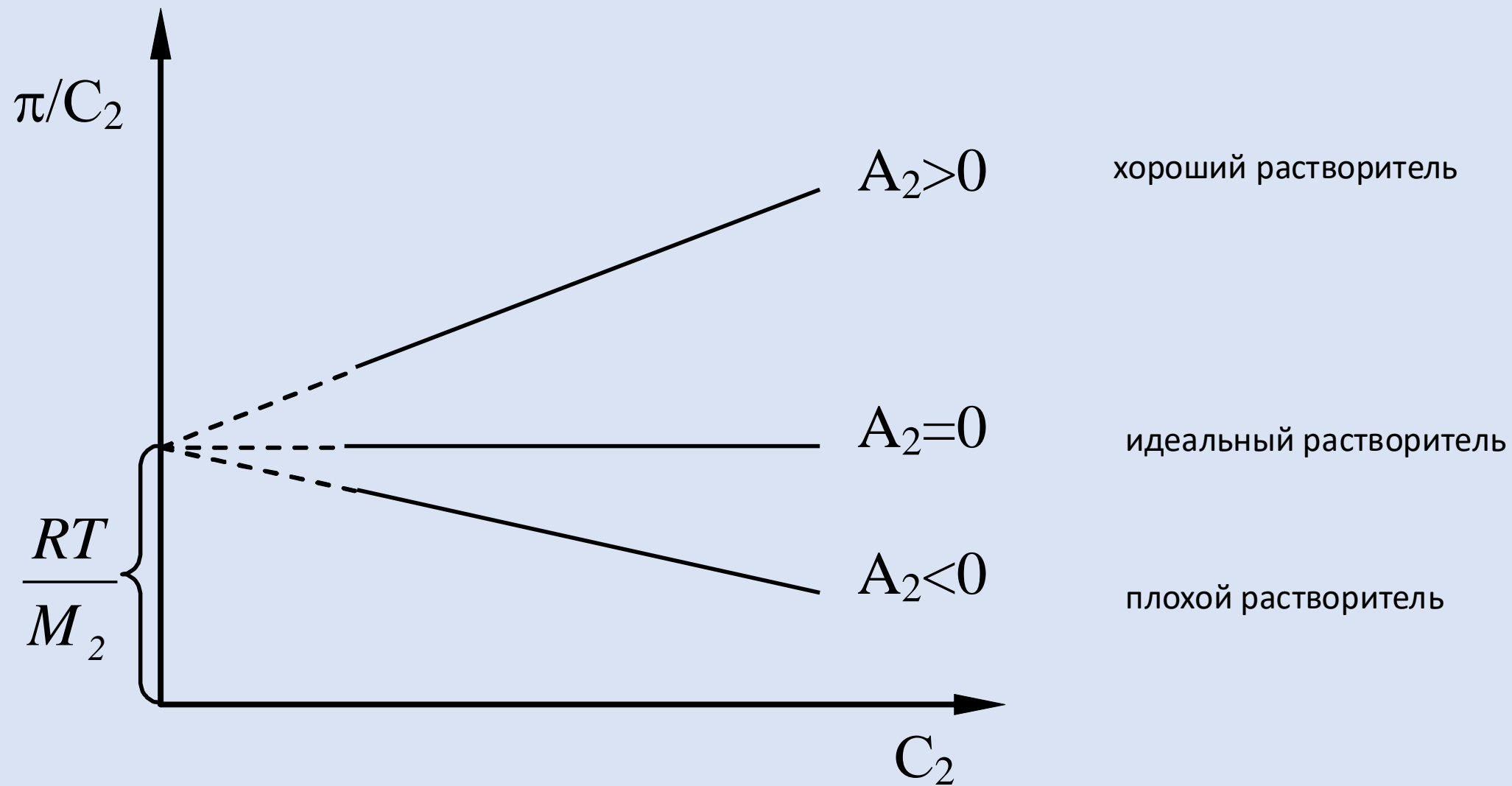
$$A_1 = \frac{l}{M_2}$$

$$A_2 = \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2^2} \left(\frac{l}{2} - \chi \right)$$

A_1 - первый вириальный коэффициент

A_2 - второй вириальный коэффициент

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M}$$



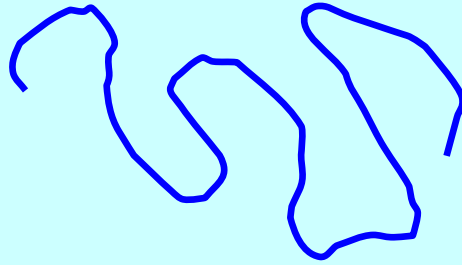
Набухание полимерного клубка

A



Плохой Р-гель
 $A_2 < 0$;
 $\alpha < 1$
 $\chi > 1/2$
Компактная конформация

B



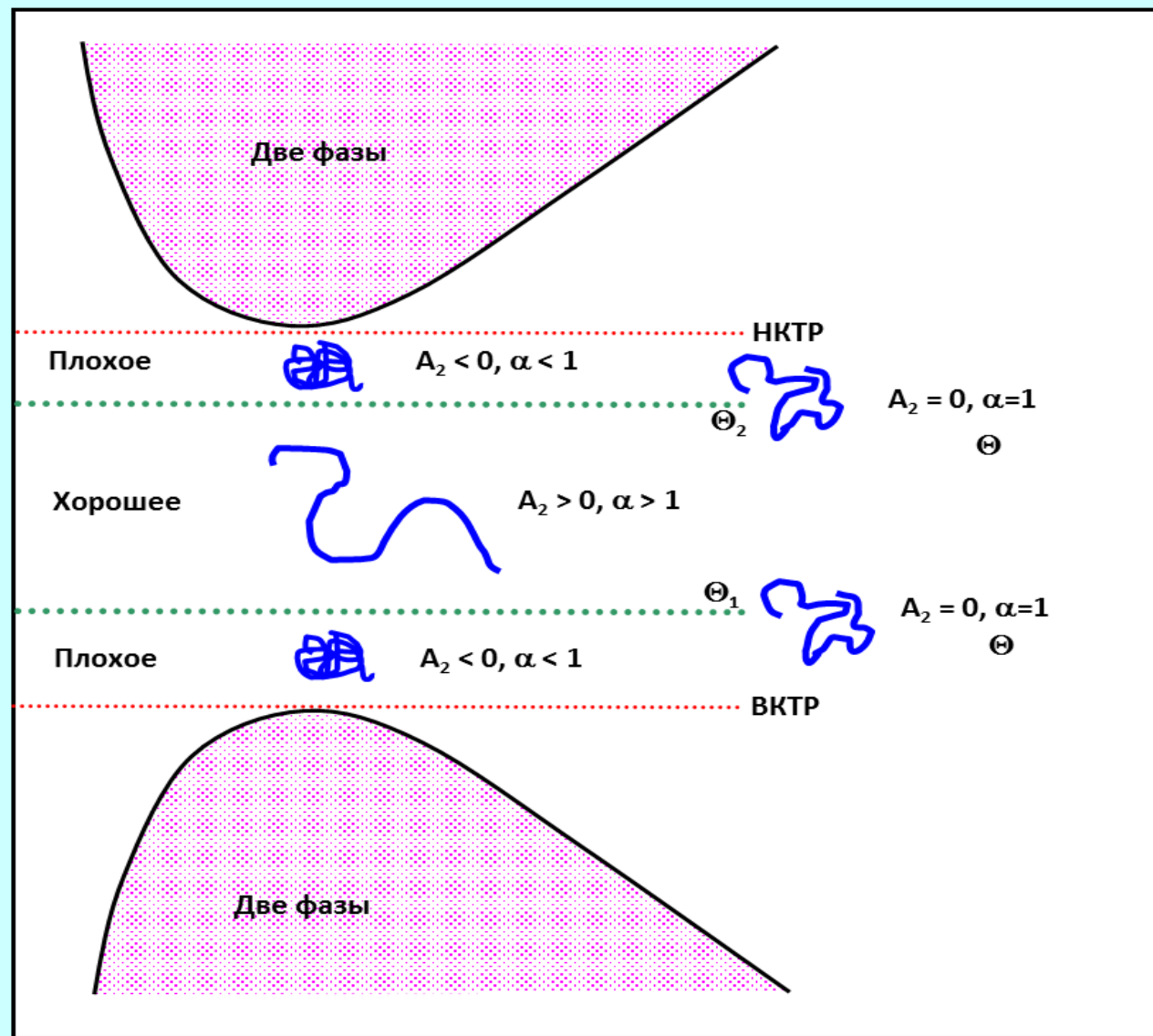
Θ Р-гель
 $A_2 = 0$;
 $\alpha = 1$
 $\chi = 1/2$
Невозмущенный клубок

C



Хороший Р-гель
 $A_2 > 0$;
 $\alpha > 1$
 $\chi < 1/2$
Развернутый клубок

T

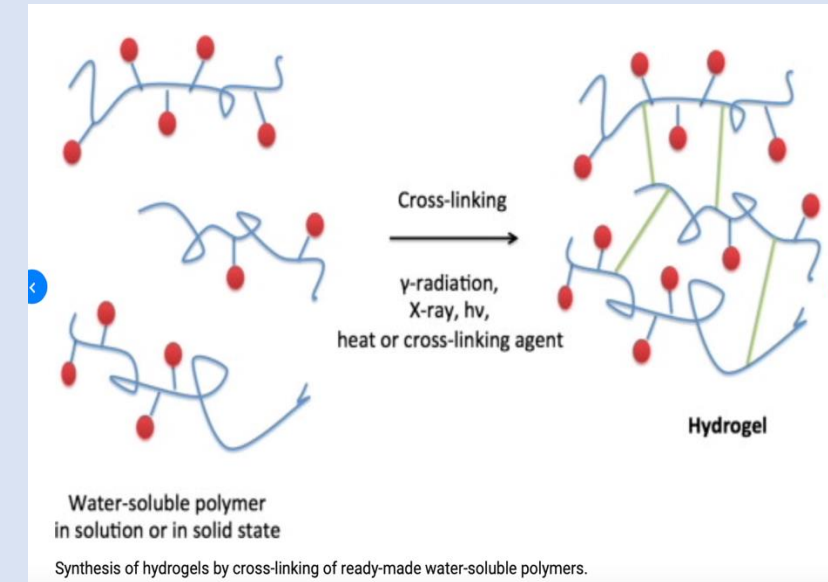
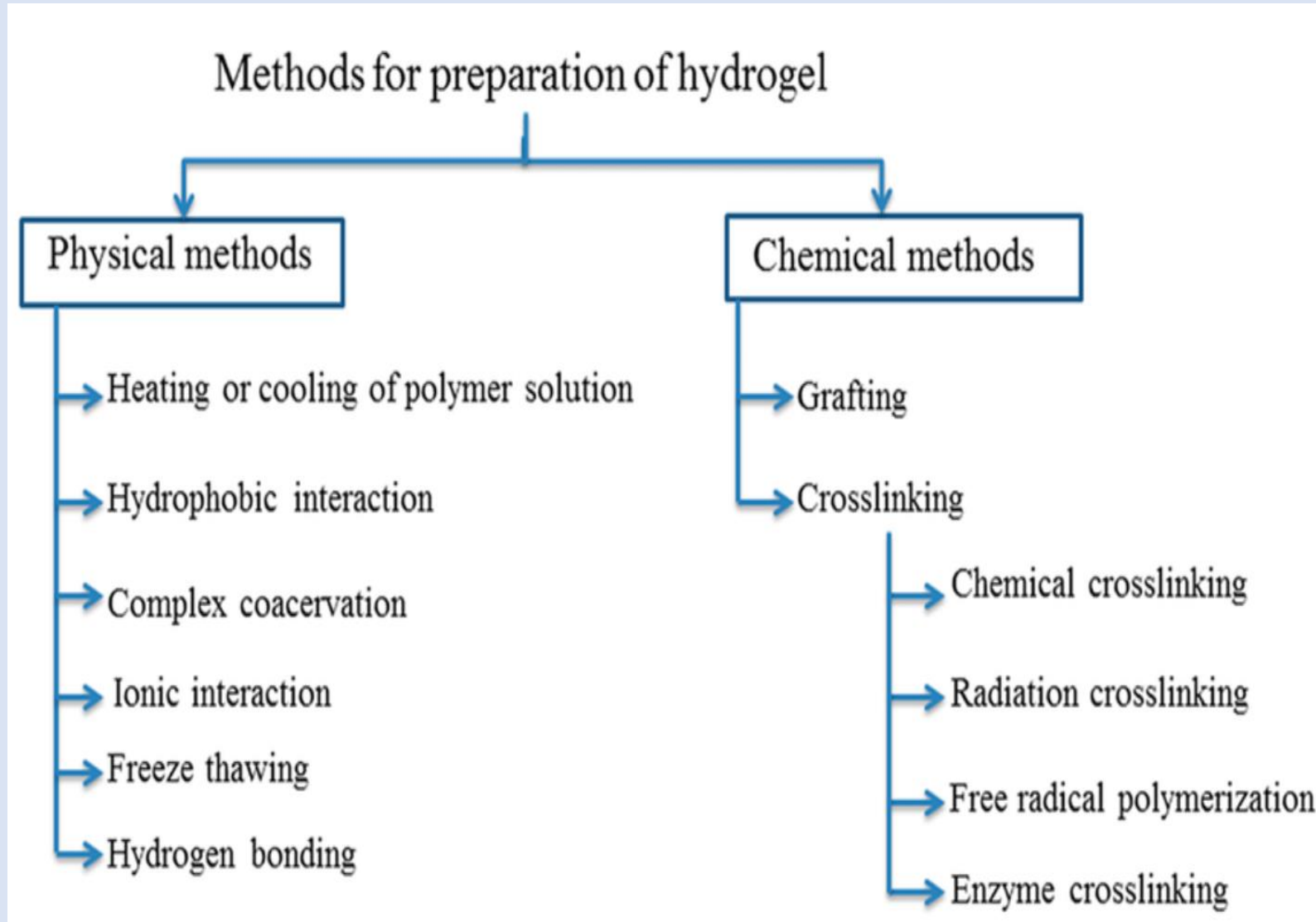


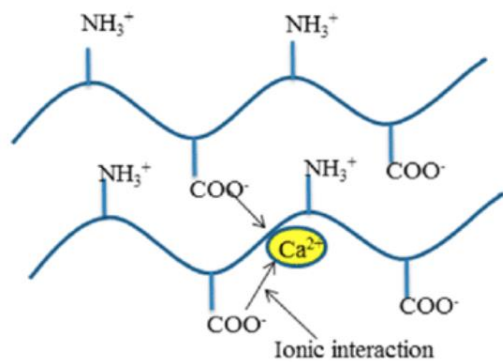
Концентрация (C)

Особенности растворов полимеров

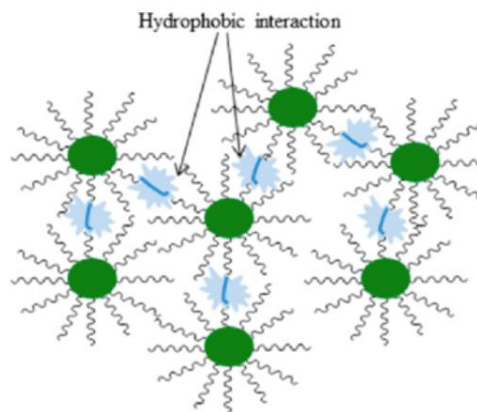
- набухание
- высокая вязкость
- медленная диффузия
- неспособность проникновения через полупроницаемые мембраны

Полимерные гидрогели

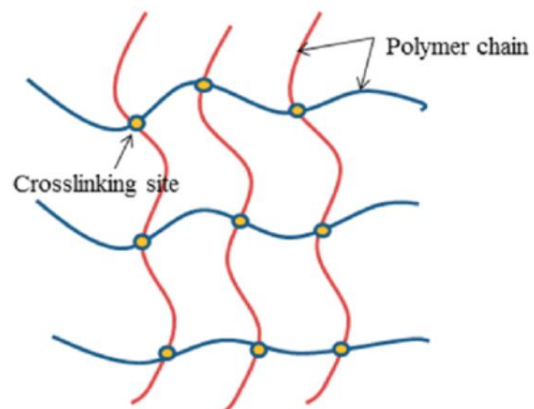




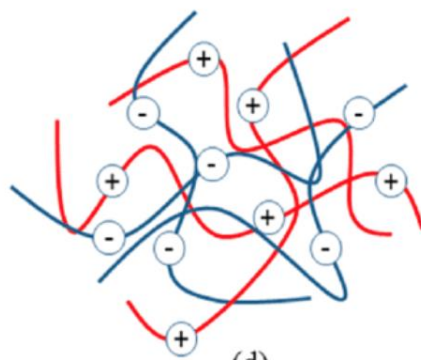
(a)



(b)



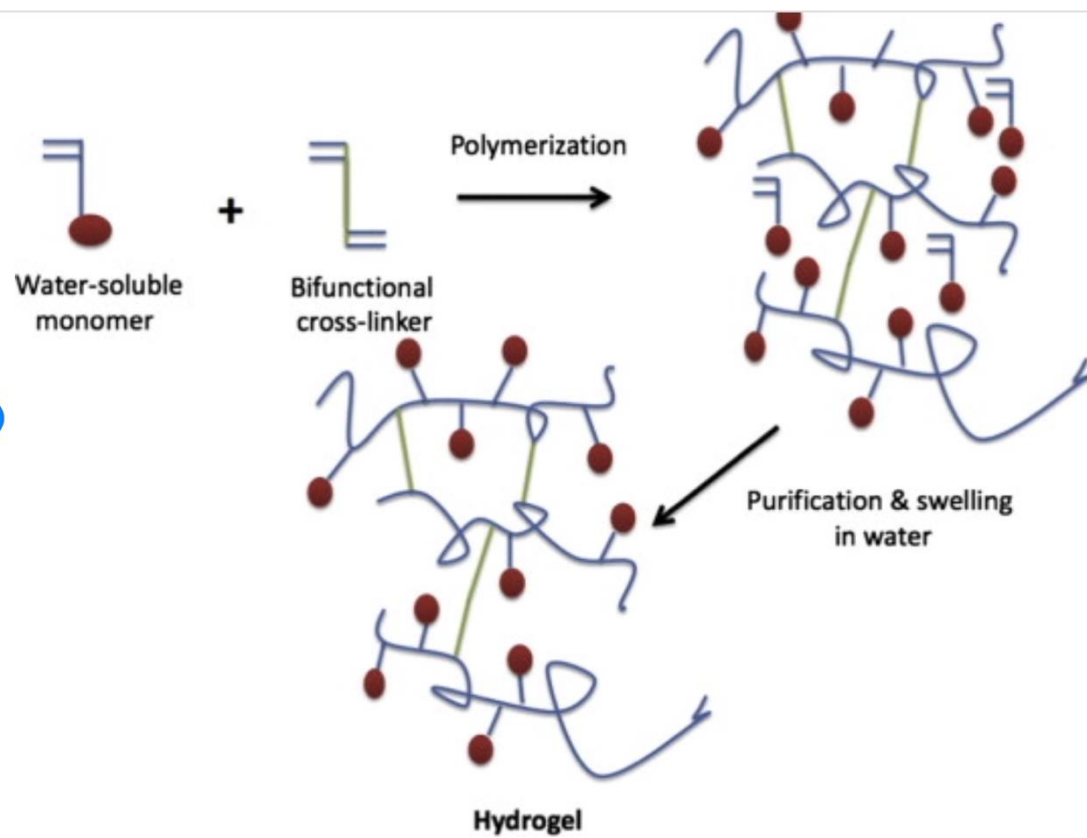
(c)



(d)

Graphical representations of different types of physical cross-linking in hydrogels: (a) ionic interaction, (b) hydrophobic interaction, (c) cross-linking junction by cooling, and (d) complex coacervate.

Физическая сшивка



Synthesis of hydrogels by three-dimensional polymerization.

Химическая сшивка

Коллапс гидрогелей

