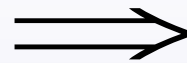


РОЗЧИНИ ВМР

План

- 1. РОЗЧИНЕННЯ І НАБУХАННЯ ПОЛІМЕРІВ**
- 2. ОСМОТИЧНИЙ ТИСК РОЗЧИНІВ ВМР**
- 3. В'ЯЗКІСТЬ РОЗЧИНІВ ПОЛІМЕРІВ**
- 4. АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ РОЗЧИНІВ ВМР**
- 5. ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТИ**

Розчини ВМР - істинні



гомогенні

оборотні

рівноважні

стійкі у часі

**рівновага настає дуже повільно:
декілька діб, іноді місяців**

При розчиненні: *розчинник* - полімер,
розчинена речовина — низькомолекулярна
рідина.

Відбувається дифузія молекул НМР в об'єм полімеру.

1 етап

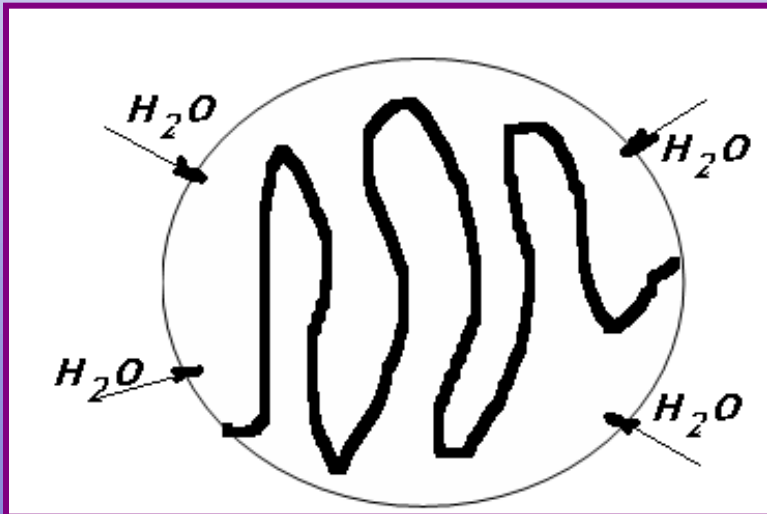
Явище

*Контракція (V) –
зменшення загального об'єму системи*

Рівняння

$$V = at(b + t),$$

де t — маса рідини,
поглиненої 1 г полімеру,
 a, b — сталі величини



II Етап

Механізм

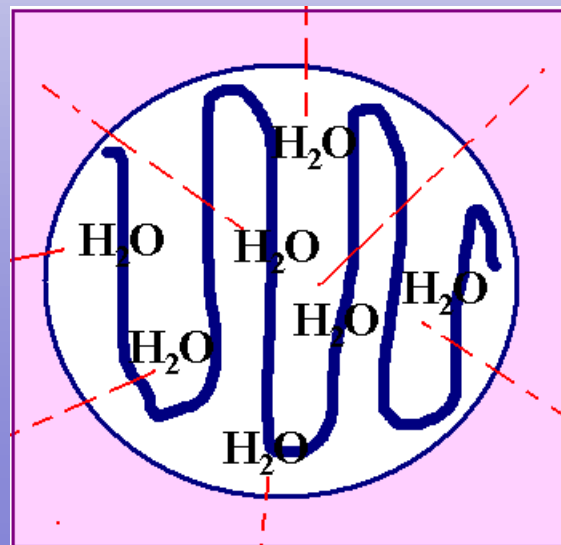
Зв'язки послаблюються. Молекули розчинника проникають глибше

Об'єм ВМР↑

Загальний $V = \text{const}$

Явище

Набрякання процес односторонньої дифузії молекул розчинника у фазу полімеру

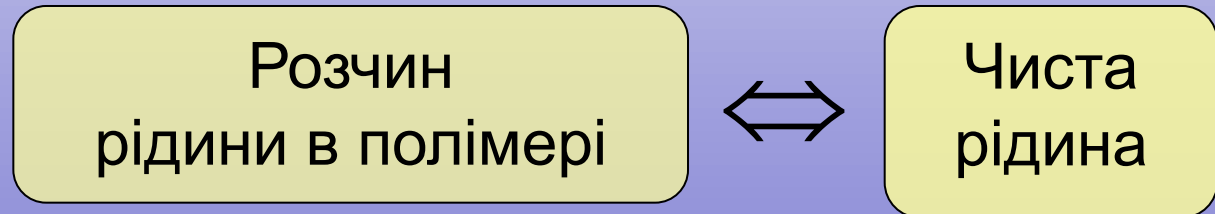


Набрякання



Необмежене -
самодовільний перехід
у розчинення,
утворюється гомогенна
система.

Обмежене - самодовільне
розчинення полімеру не
відбувається, тільки стадія
набрякання утворюються
гетерогенна система (2
фази):



Обмежене набрякання полімерів

лінійної будови

Приклад: желатина у воді.

$T \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Міцні водневі зв'язки між ММ не порушуються → набрякає обмежено

$T > 50 \text{ }^\circ\text{C}$

Набрякає необмежено з утворенням гомогенного розчину.

сітчастої будови

Просторова сітка ВМР утворена хімічними зв'язками → ланцюги ММ не можуть бути розділені ні при яких T .

Просторові полімери нерозчинні.

Можуть набрякати, утворюючи *драглі або гелі*.

Кількісні характеристики набрякання

Ступінь набрякання (α) - кількість рідини, поглиненої одиницею маси або об'єму полімеру.

Визначають методами

а) ваговим

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

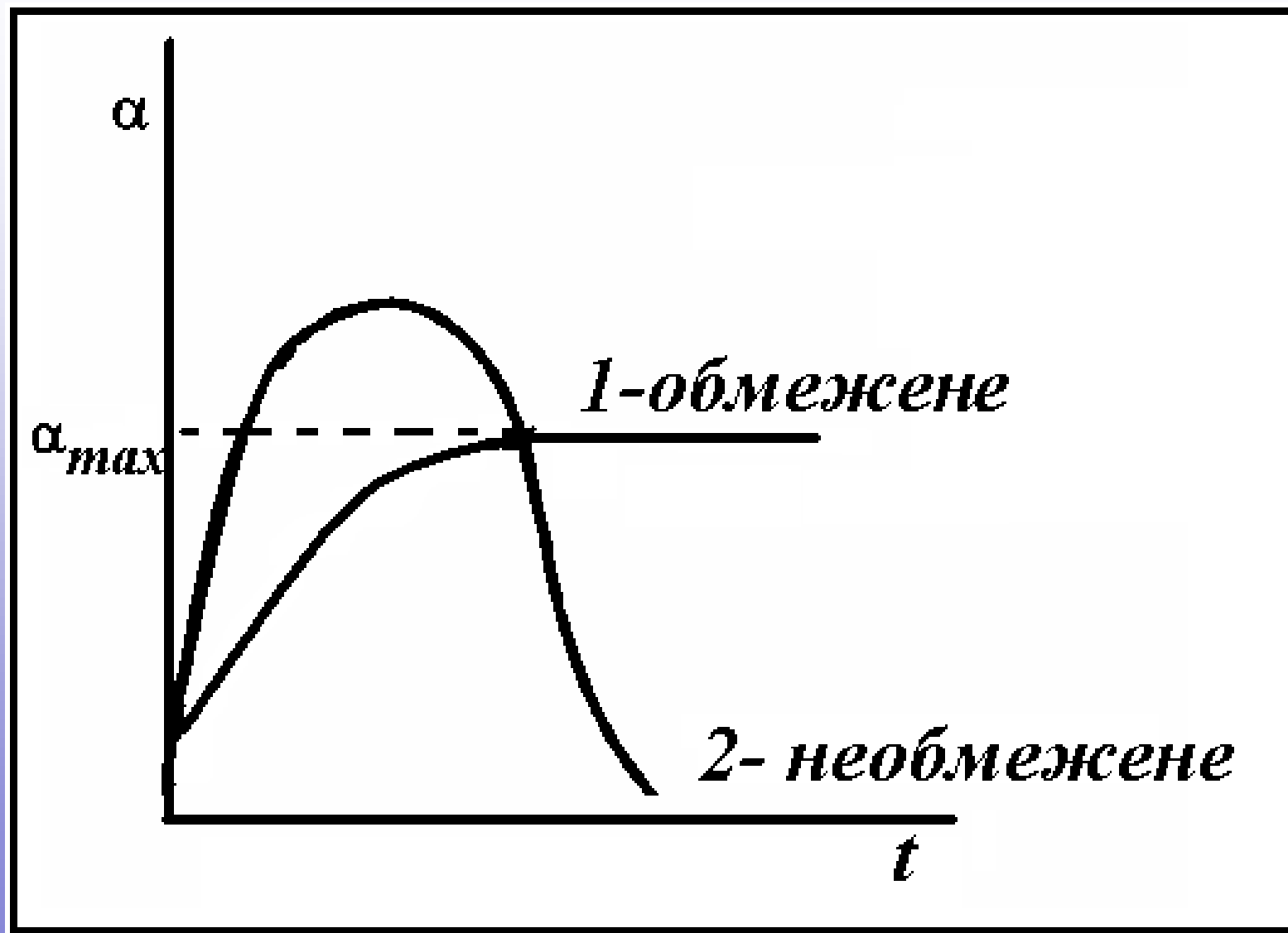
б) об'ємним

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

Тільки для обмежено набрякаючих ВМР, бо при необмеженому набряканні ВМР починає розчинятися і маса його зменшується.

Ступінь набухання змінюється в часі.

КІНЕТИЧНІ КРИВІ НАБРЯКАННЯ



Константа швидкості набрякання ВМР

(реакція I порядку) :

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}$$

При набряканні полімеру (при $V = \text{const}$) виникає тиск набрякання (механізм подібний до виникненню осмотичного тиску).

Емпіричне рівняння

Позняка:

$$\pi = k \cdot c^n$$

k і **n** – константи, які залежать від природи полімеру і розчинника, **c** — кількість сухої речовини в одиниці об'єму.

ЧИННИКИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА РОЗЧИНЕННЯ ВМР

1) природа полімеру і розчинника:

Якщо ланки ланцюгів і молекули розчинника близькі за полярністю, то полімер набрякає і розчиняється.

Якщо ланки ланцюгів полімеру і молекул дуже відрізняються за полярністю, то набрякання і розчинення не відбувається.

2) гнучкість ланцюга полімеру:

Полімери з гнучкими ланцюгами, необмежено набрякають і розчиняються.

3) молекулярна маса і кристалічність полімеру:

Чим більша $M(BMP)$, тим менше розчинність в одному й тому ж розчиннику.

Кристалічні полімери розчиняються значно гірше, ніж аморфні.

При $T=20^{\circ}C$ кристалічні полімери не розчиняються.

У відповідності з законами термодинаміки розчинення полімерів характеризується:

1. високоеластичний стан

маленьким $\Delta H(+/-)$

$$\Delta S \gg 0.$$

$$\Delta G < 0.$$

самодовільно,
необмежено змішуються з
рідинами, що відповідають
їм за полярністю

2. склоподібний стан

$(\Delta H < 0)$ -- розчиняються у рідинах, близьких за полярністю

$(\Delta S < 0)$ - проникнення рідини у фазу полімеру

при $|T \cdot \Delta S| < |\Delta H|$ - розчинення

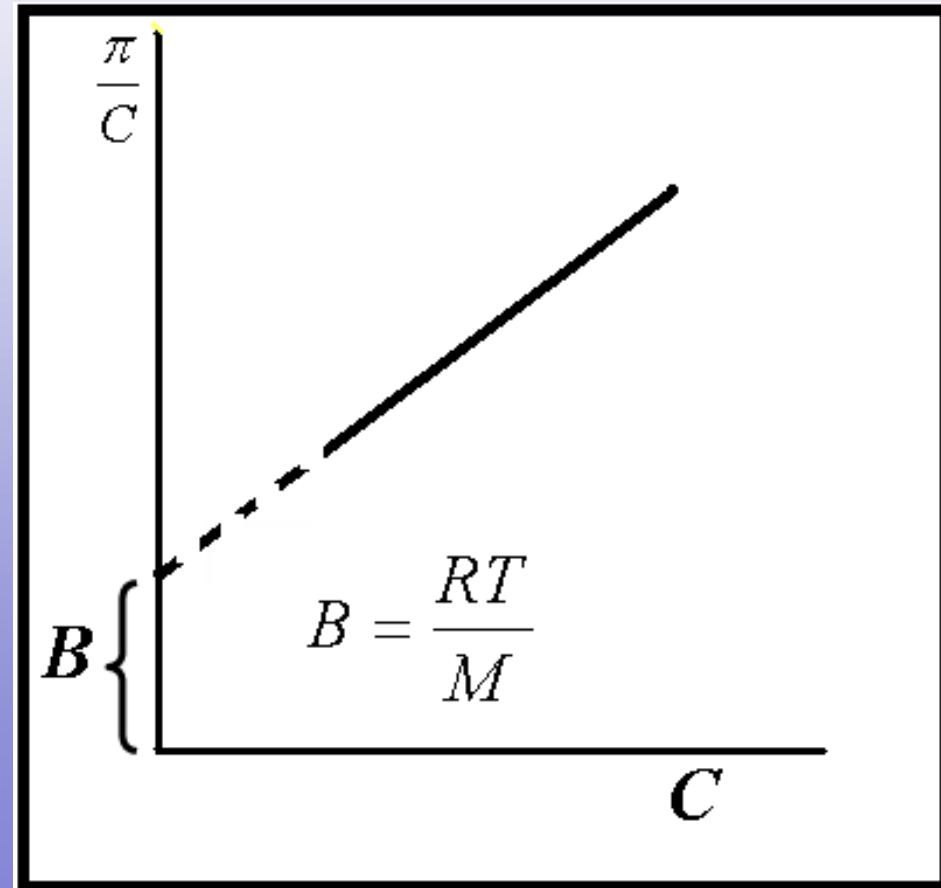
при $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$ - обмежене набрякання.

ОСМОТИЧНИЙ ТИСК РОЗЧИНІВ ВМР

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + A \cdot C$$

A — константа, що залежить від природи полімеру і розчинника.

Осмометричним методом визначають середньочисельну M_n ВМР



В'ЯЗКІСТЬ РОЗЧИНІВ ПОЛІМЕРІВ

В'язкість - η

η розчинів ВМР $\gg \gg \eta$ розчинів НМР.

Розчини ВМР з анізотричними частинками виявляють аномальну в'язкість.

Чим $\uparrow R$, тем $\downarrow \eta$ розчину

При $\uparrow R$ швидкість течії розчину збільшується, ММ орієнтуються за напрямком потоку і η розчину зменшується.

В концентрованих розчинах утворюються просторові структурні сітки, які збільшують η розчину.

При $\uparrow P$ структурні сітки руйнуються і $\eta \downarrow$, доки вся структура не зруйнується. Після цього розчин тече.

Отже, концентровані розчини ВМР мають структурну в'язкість.

η розчинів ВМР залежить від C . Залежність нелінійна (утворення структурної сітки) .

З \uparrow молекулярної маси збільшується довжина ММ, вони стають більш гнучкими і чинять менший опір потоку.

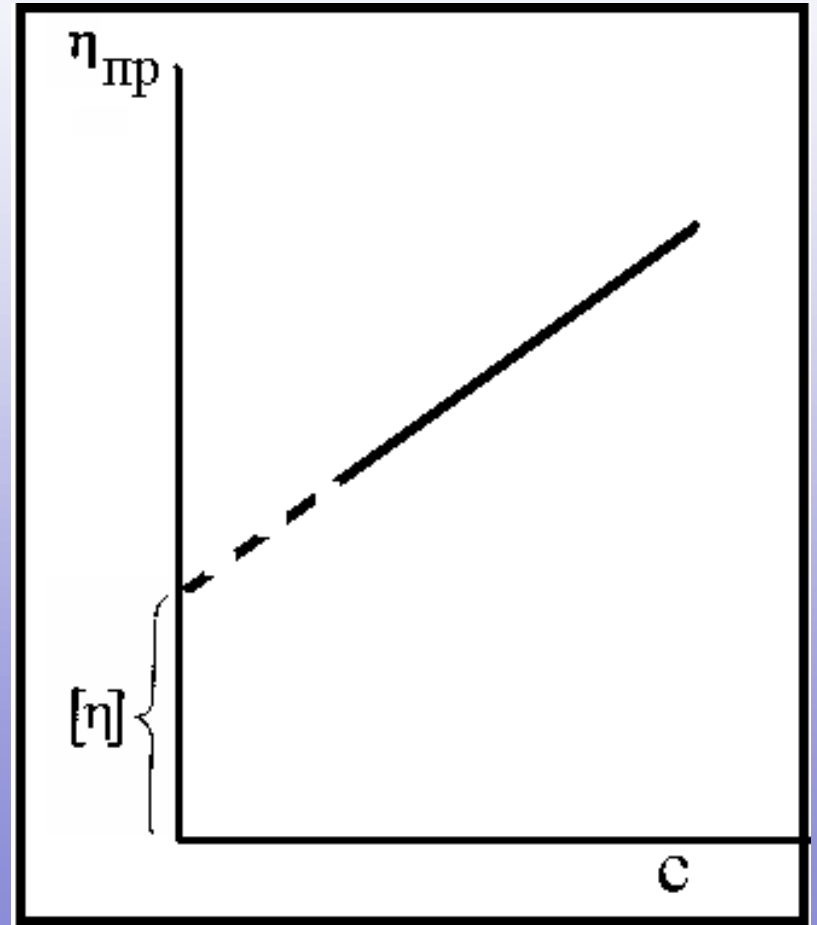
Рівняння Штаудінгера для розбавлених розчинів полімерів з жорсткими молекулами

$$\eta_{\text{int}} = K \cdot M \cdot C$$

Приведена в'язкість ($\eta_{пр}$)

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{нут}}{C} = K \cdot M$$

[η] -
характеристична
в'язкість



Залежність $[\eta]$ від природи полімеру описується *узагальненим рівнянням Штаудінгера-Хаувінка.*

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$$

де M — молекулярна маса полімеру; K і α — сталі для даного гомологічного ряду полімеру і розчинника.

$\alpha = 0,5—1,0$ - характеризує форму макромолекул в розчині і пов'язана з гнучкістю їх ланцюгів. Для жорстких макромолекул $\alpha = 1$.

АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ РОЗЧИНІВ ВМР

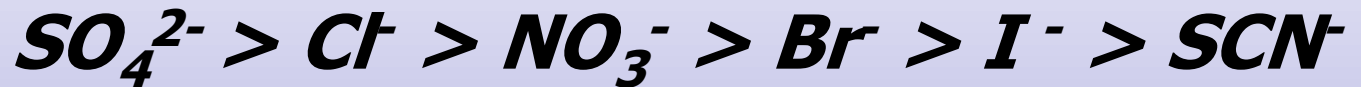
Розчини ВМР є агрегативно стійкими.

При введенні в них великих кількостей електrolітів відбувається **висолювання** - ВМР виділяється із розчину.

Порівняння явищ коагуляції та висолювання

Коагуляція (золі)	Висолювання (розчини ВМР)
відбувається при введенні порівняно <u>невеликих</u> кількостей електроліту	відбувається при введенні в них <u>великих</u> кількостей електролітів
необоротний процес.	оборотний процес
<u>Механізм:</u> відбувається в результаті стиснення ПЕШ і зменшення або зникнення електричного заряду на поверхні колоїдної частинки	<u>Механізм</u> зменшується розчинність ВМР у розчині електроліту.

За висолуючою дією катіони і аніони утворюють **ліотропні** ряди, що відповідають ступеню їх гідратації:



Чим більше іон здатний зв'язувати розчинник, тим більшу висолуючу дію він має.