

§1. Свойства и основные характеристики высокомолекулярных соединений.

Высокомолекулярные соединения обладают специфическим комплексом физико-химических свойств. Важнейшие из них:

- 1) способность образовывать высокопрочные анизотропные волокна и пленки;
- 2) способность к большим обратимым, так называемым высокоэластическим, деформациям;
- 3) способность набухать перед растворением и образовывать высоковязкие растворы.

Эти свойства обусловлены высокой молекулярной массой полимеров, цепным строением макромолекул, их гибкостью и наиболее выражены у линейных ВМС. По мере перехода от линейных цепей к разветвленным, редким трехмерным сеткам и, наконец, к частым сетчатым структурам комплекс характерных свойств ВМС становится все менее выраженным. Трехмерные ВМС с очень большой частотой сетки нерастворимы, неплавки и неспособны к высокоэластическим деформациям.

По фазовому состоянию ВМС могут быть кристаллическими или аморфными. Необходимое условие кристаллизации – регулярность достаточно длинных участков молекулярной цепи.

Аморфные ВМС, помимо высокоэластического, могут находиться в двух других физических состояниях: *стеклообразном и вязкотекучем состояниях*. Высокомолекулярные соединения, которые переходят из высокоэластического состояния в стеклообразное при температурах ниже комнатной, относят эластомерам, при более высокой температуре – к пластикам. Кристаллические ВМС обычно являются пластиками.

Свойства отдельных полимеров определяются химическим составом, строением, конформацией и взаимным расположением макромолекул. В зависимости от этих факторов свойства ВМС могут изменяться в широких пределах. Так, цис-1,4-полибутадиен, построенный из гибких углеводородных цепей, при температурах около 20⁰С представляет собой эластичный материал, который при температуре ниже – 90⁰С переходит в стеклообразное состояние, тогда как полиметилметакрилат, построенный из более жестких цепей, при температурах около 20⁰С является твердым стеклообразным веществом, переходящим в высокоэластичное состояние лишь выше 100⁰С. Целлюлоза – полимер с очень жесткими цепями, соединенными межмолекулярными водородными связями, - вообще не может существовать в высокоэластичном состоянии до температуры ее разложения.

Большие различия в свойствах полимеров могут наблюдаться даже в том случае, когда различия в строении макромолекул на первый взгляд и невелики. Так, изотактический полипропилен – кристаллическое число, плавящееся около 175⁰С, а атактический вообще не способен кристаллизоваться и размягчается около – 40⁰С.

§2. Растворы полимеров

Растворы высокомолекулярных соединений в низкомолекулярных жидкостях имеют важное значение.

Во-первых, изучение свойств растворов позволяет определить основные молекулярные характеристики полимеров: молекулярную массу, форму макромолекул и параметры их гибкости.

Во-вторых, синтез многих полимеров проводят в растворах, поэтому закономерности реакций образования их макромолекул будут определяться и свойствами раствора.

В-третьих, переработку некоторых полимеров в изделия осуществляют через растворы: пленко- и волокнообразование, нанесение покрытий, изготовление наполненных пластиков.

В-четвертых, многие полимеры применяют в комбинации с низкомолекулярными веществами (например, пластифицированные полимеры); физико-химические свойства изделий из таких полимерных систем в значительной степени определяются спецификой взаимодействия полимер – низкомолекулярная жидкость.

В некоторых отраслях промышленности важное практическое значение имеет устойчивость полимеров к действию растворителей, прогнозировать которую также можно на основании свойств системы полимер – низкомолекулярная жидкость.

§3. Особенности свойств растворов полимеров

Специфика свойств растворов полимеров обусловлена прежде всего особенностями строения макромолекул – их большими размерами и гибкостью.

1. Растворы полимеров имеют формальное сходство с коллоидными системами на основе низкомолекулярных веществ. Общим их формальным признаком является наличие в низкомолекулярной жидкости больших по размеру частиц: макромолекул в случае раствора полимера и близких к ним по размерам частиц дисперсионного вещества в случае коллоидных систем на основе низкомолекулярных соединений (эмульсий, суспензий).

Несмотря на это формальное сходство, истинные растворы полимеров и коллоидные системы имеют ряд принципиальных различий. К их числу относятся

- термодинамическая устойчивость растворов полимеров и термодинамическая неустойчивость коллоидных систем;
- однофазность растворов полимеров и двухфазность коллоидных систем;
- агрегативная устойчивость растворов полимеров и агрегативная неустойчивость коллоидных систем;
- обратимость свойств растворов полимеров и необратимость свойств коллоидных систем.

Образование полимерами истинных растворов не исключает возможности получения их на основе коллоидных систем. Типичными примерами таких систем являются получаемые в промышленности латексы синтетических полимеров (полибутадиеновые каучуки, полистирол, поливинилхлорид и др.).

2. Растворы полимеров имеют высокую вязкость даже при больших разбавлениях, например, при концентрациях менее 1%. Эта особенность характерна только для полимерных растворов и обусловлена длинноцепочечным строением их макромолекул.

3. Растворы ВМС, подобно растворам низкомолекулярных соединений, могут быть и молекулярными, и ионными, причем в последнем случае природа заряда связана с наличием функциональных групп.

4. Процессу образования раствора полимера предшествует набухание – одностороннее поглощение низкомолекулярной жидкости (или ее пара) полимером.

5. ВМС способны образовывать не только истинные растворы, но и типичные лиофобные золи, если в качестве дисперсионной среды использовать такую жидкость, по отношению к которой данное ВМС является лиофобным, т. е. не способным растворяться в нем. Дополнительная энергия, необходимая на диспергирование вещества и добавка стабилизаторов приводит это вещество во взвешенное состояние и обуславливает все характерные свойства лиофобного золя.

6. Являясь истинными растворами, растворы ВМС все же отличаются от растворов низкомолекулярных соединений. Это прежде всего то, что большие размеры макромолекул способствуют проявлению особых физических свойств растворов ВМС, отличающихся от низкомолекулярных соединений.

§4. Набухание и растворение ВМС

Набухание – это самопроизвольный процесс поглощения ВМС больших объемов низкомолекулярной жидкости, который сопровождается значительным увеличением объема ВМС. При контакте полимера с низкомолекулярной жидкостью ее молекулы, обладающие большой подвижностью, начинают быстро проникать в фазу полимера, в то время как огромные макромолекулы за это время не успевают существенно переместиться и не успевают перейти в фазу растворителя: прежде чем раствориться, высокомолекулярное соединение набухает.

Неограниченное набухание – это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. По мере проникновения молекул растворителя в массу полимера и увеличения его объема происходит все большее удаление макромолекул друг от друга и они начинают медленно диффундировать в объем растворителя: возникает слой более разбавленного раствора, наряду со слоем более концентрированного раствора. Постепенно концентрации слоев выравниваются и образуется однофазная гомогенная система истинного раствора полимера.

Ограниченное набухание – процесс смешения полимера и растворителя, ограниченный только стадией поглощения растворителя полимером: самопроизвольного растворения полимера не происходит, так как цепи не могут быть полностью отделены друг от друга. При ограниченном набухании образуются две сосуществующие фазы: набухший полимер и чистый растворитель (возможно, разбавленный раствор в нем полимера, если последний частично растворим). Эти фазы разделены поверхностью раздела и находятся в равновесии.

Ограниченно могут набухать и линейные, и сетчатые полимеры. При наличии в полимере пространственной сетки химических связей образование истинного раствора без разрушения этих связей невозможно; такие полимеры могут только ограниченно набухать.

Способность полимеров к ограниченному набуханию оценивают по степени набухания, которая представляет собой отношение объема поглощенной полимером жидкости (или ее пара) к единице массы или объема полимера:

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

где m_0 и V_0 – масса и объем исходного полимера; m и V – масса и объем набухшего до равновесного состояния полимера.

Термодинамика набухания и растворения полимеров.

В обычных условиях набухания ($T=\text{const}$, $p=\text{const}$) процесс набухания характеризуется уменьшением свободной энергии системы:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

На первой стадии происходит специфическое взаимодействие молекул растворителя и ВМС. Процесс этот экзотермичен ($\Delta H < 0$), а ΔS в этом процессе близко к 0, а иногда даже $\Delta S < 0$ в тех случаях, когда сольватация приводит к увеличению жесткости цепи. Однако, $|\Delta H| > |T\Delta S|$ и $\Delta G_1 < 0$.

Во второй стадии набухания теплота взаимодействия молекул растворителя и ВМС почти или совсем не выделяется ($\Delta H \approx 0$), но зато возрастает энтропия $\Delta S > 0$. Последнее происходит потому, что разрыхление сетки ВМС приводит к частичному высвобождению макромолекул и переходу их в раствор. А это отвечает переходу системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Отсюда следует, на данной стадии энергия Гиббса определяется энтропийным фактором $\Delta G_2 = -T\Delta S < 0$.

На завершающем этапе образования гомогенного раствора ВМС в результате распределения всех макромолекул в растворителе, процесс характеризуется значительным возрастанием энтропии $\Delta S \gg 0$, а энтальпия системы практически не меняется ($\Delta H = 0$), так как не происходит разрыва старых и образования новых связей. Энергия Гиббса на этой стадии определяется полностью энтропийным фактором $\Delta G_3 = -T\Delta S < 0$. Непосредственно набухание характеризуется суммой ΔG_1 и ΔG_2 . Так как $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 < 0$, то в соответствии со вторым началом термодинамики набухание является самопроизвольным процессом.

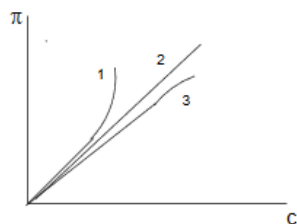
На степень и скорость набухания одного и того же ВМС в одном и том же растворителе влияют следующие факторы:

- 1) температура.
- 2) давление.
- 3) pH среды.
- 4) влияние электролитов.
- 5) влияние степень измельченности.

§5. Осмотическое давление растворов ВМС

Согласно уравнению Вант-Гоффа осмотическое давление растворов возрастает прямо пропорционально концентрации. В случае растворов ВМС экспериментальные данные показали, что осмотическое давление значительно выше, чем это требуется по закону Вант-Гоффа, и в своей форме уравнение Вант-Гоффа не выполняется для таких растворов.

На графике представлены кривые изменения осмотического давления в зависимости от концентрации для растворов низкомолекулярного вещества НМС (кривая 2), слабого электролита (кривая 3), высокомолекулярного соединений (кривая 1).



Из графика видно, что осмотическое давление раствора НМС возрастает прямо пропорционально концентрации. Для слабого электролита осмотическое давление раствора обусловлено не только числом молекул, но и ионов, а так как степень ионизации уменьшается с повышением концентрации, осмотическое давление возрастает более медленно, чем концентрация. Об этом свидетельствует выпуклость кривой, которая обращена в сторону ординаты. Осмотическое давление раствора ВМС возрастает быстрее, чем увеличивается концентрация. Это происходит из-за того, что макромолекула благодаря большим размерам и гибкости ведет себя в растворе как несколько более короткая молекула. Поэтому роль кинетического элемента играет не вся макромолекула, а соответствующие ей фрагменты. Чем более гибка молекула, тем при прочих равных условиях осмотическое давление выше и тем больше оно отклоняется от значения, вычисленного по уравнению Вант-Гоффа. На основании этого для описания зависимости осмотического давления от концентрации было предложено уравнение

$$\pi = \frac{CRT}{M} + \beta C^2$$

где C – концентрация, M – относительная молекулярная масса полимера, β – коэффициент, характеризующий отклонение от уравнения Вант-Гоффа.