

ВМС и их растворы

Лекция № 1

Современную эпоху часто называют веком атома и полимеров, так как проникновение пластмасс, синтетических волокон, эластомеров во все сферы материальной культуры обусловило бурное развитие химии ВМС. Наука о полимерах стала развиваться как самостоятельная область знания к началу Второй мировой войны и сформировалась как единое целое в 50-х годах XX столетия, когда была осознана роль полимеров в развитии технического прогресса и жизнедеятельности биологических объектов. Она тесно связана с физикой, физической, коллоидной и органической химией и может рассматриваться как одна из базовых основ современной молекулярной биологии, объектами изучения которой являются биополимеры.

Очевидно, что весь огромный материал, аккумулированный современной физической и коллоидной химией ВМС, невозможно вместить в рамки двух лекций, поэтому мы ограничимся здесь кратким рассмотрением следующих основных аспектов, а именно:

1) общая характеристика ВМС; методы их получения; классификация. Связь между строением и механическими свойствами полимеров. Гибкость цепи полимера;

2) кристаллическое и аморфное (стеклообразное, каучукообразное и вязко-текучее) состояния ВМС;

3) термодинамика набухания и растворения ВМС; влияние на эти процессы различных факторов; лиотропные ряды ионов;

4) вязкость растворов ВМС, ее характеристики; определение молярной массы полимера методом вискозиметрии

Таким образом, опираясь на материал предыдущих лекций, где были освещены свойства грубодисперсных систем (эмульсий, суспензий и аэрозолей) и полукolloидов (мыл, детергентов, таннидов, красителей), можно отчетливо уяснить различие между основными классами дисперсных систем: **растворы ВМС представляют собой мономолекулярные лиофильные системы, термодинамически устойчивые и обратимые.**

На начальном этапе развития коллоидной химии растворы полимеров были отнесены к коллоидным системам, так как им присущи следующие общие свойства:

1) тепловое движение частиц растворенного вещества, схожее с броуновским движением мицелл в золях;

2) низкие скорости диффузии и низкие величины осмотического давления по сравнению с истинными растворами даже при значительных массовых концентрациях растворенного вещества;

3) способность частиц дисперсной фазы к коагуляции при добавлении электролитов, изменении температуры и т.д...;

4) частицы дисперсной фазы не проходят через поры полупроницаемых мембран;

5) близка и степень дисперсности вещества в коллоидах и растворах ВМС. Для классических коллоидов (золей) это 10^{-7} – 10^{-9} метра, для растворов ВМС – чаще всего 10^{-8} – 10^{-9} метра.

Однако, растворы ВМС обладают и рядом отличий от гидрофобных коллоидов:

1) гораздо более устойчивы;

2) образуются самопроизвольно, не требуя обязательного присутствия стабилизаторов;

3) для высаждения полимера из раствора электролит требуется в сотни раз больших количествах;

4) после высаждения полимера из раствора с помощью электролита осадок легко растворяется в чистом растворителе.

Долгое время эти особенности растворов ВМС объяснялись высоким сродством дисперсной фазы к растворителю, что нашло отражение в первоначальном исторически сложившемся названии растворов полимеров – **лиофильные золи**. На современном этапе, однако, доказано, что сольватация не единственная причина высокой термодинамической устойчивости растворов ВМС. **Истинная причина кроется в отсутствии поверхности раздела между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды.** Это приводит к выводу о том, что **растворы ВМС – гомогенные системы, которые большинство современных авторов относят к истинным растворам.** Частицами дисперсной фазы в них являются не мицеллы (как в лиофобных золях), а отдельные макромолекулы, по своим размерам сравнимые с мицеллами. Именно поэтому термин «лиофильный золь» для разбавленных растворов ВМС является принципиально неприемлемым.

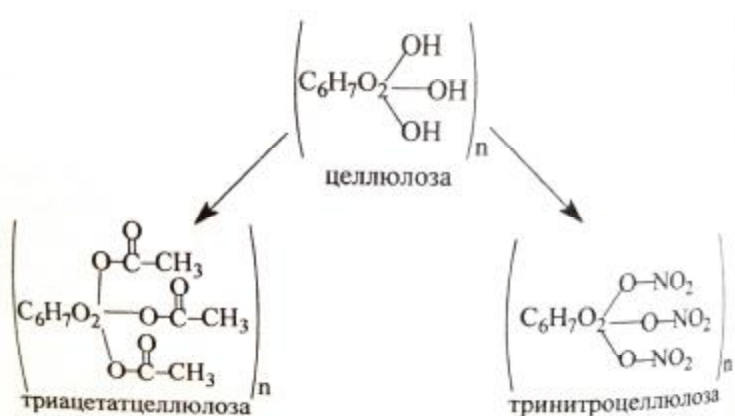
Итак, полимеры (ВМС) представляют собой особый класс химических соединений, специфика свойств которых обусловлена большой длиной, цепным строением и гибкостью составляющих их макромолекул.

Под макромолекулой понимают совокупность атомов или атомных групп, различных или одинаковых по составу и строению, соединенных химическими связями в линейную или разветвленную структуру достаточно высокой молярной массы порядка 10^4 – 10^6 г/моль.

Наименьшая, многократно повторяющаяся группировка атомов в цепи называется **элементарным звеном** (или структурной единицей) **полимера**. Число элементарных звеньев макромолекулы – **степень полимеризации (n)**, которая зависит от ряда факторов (условий получения, строения элементарного звена...). Поэтому каждый полимер характеризуется своим ММР (молекулярно-массовым распределением), в котором учитывается число макромолекул с определенным **M** и **n** среди общего числа молекул. Как правило, используют среднюю молекулярную массу полимера:

$$M_r (\text{полимера}) = nM_r (\text{элементарного звена}) \quad (1.1)$$

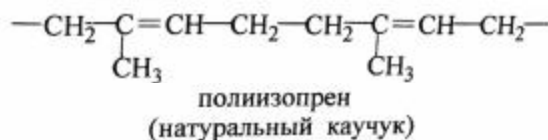
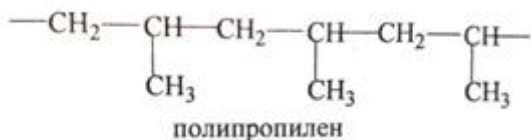
групп, отсутствующих в исходном веществе и придающих ему специфические свойства (резина, различные эфиры целлюлозы...):



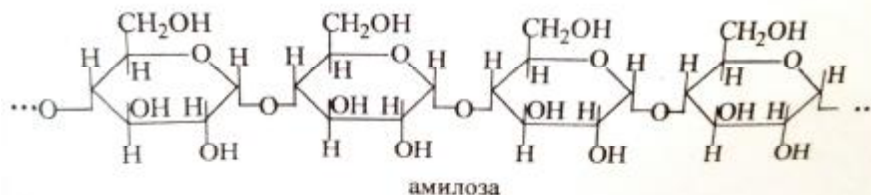
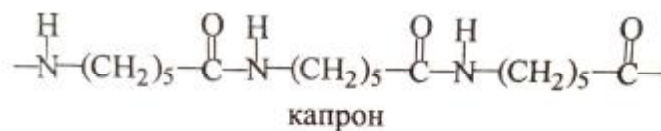
Синтетические полимеры в природе отсутствуют, они получают искусственным путем на предприятиях крупнотоннажного химического производства из соответствующего сырья (как правило, продуктов переработки нефти и попутных газов) и составляют наиболее многочисленную группу ВМС (полиэтилен, полипропилен, тефлон, лавсан, полихлорвинил, капрон, нейлон и т.д.).

2. По химическому составу основной макромолекулярной цепи различают:

а) **карбоцепные полимеры**, содержащие в главной цепи только атомы углерода, например:

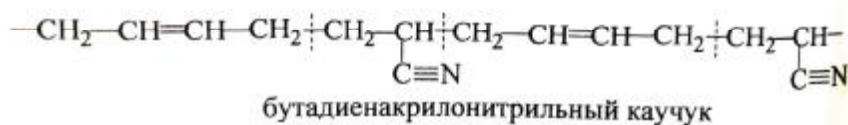
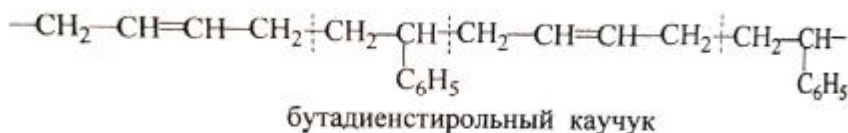


б) **гетероцепные полимеры**, содержащие в главной цепи кроме атомов углерода также и гетероатомы (O, N), например:



в) **гомополимеры**, образованные только одним мономером, например, полиизопрен – натуральный каучук (см. выше);

г) **сополимеры**, состоящие из различных элементарных звеньев, которые отличаются друг от друга своим составом и строением и могут чередоваться в макромолекулярной цепи самым различным образом, например:



В свою очередь, сополимеры в зависимости от характера расположения звеньев подразделяют на:

а) статистические – мономерные звенья в которых расположены в цепи неупорядоченно;

б) чередующиеся (альтернирующие) – со строгим чередованием звеньев в цепи;

в) блочные (блок-сополимеры) – линейные макромолекулы которых состоят из чередующихся протяженных последовательностей звеньев (блоков), различающихся по составу или строению;

г) привитые сополимеры, разветвленные макромолекулы которых состоят из нескольких химически связанных последовательностей мономерных звеньев – основной цепи и боковых ответвлений, различающихся по составу или строению (таблица 1).

Таблица 1. Различные типы сополимеров

Тип полимера	Схема строения макромолекулы
1. Гомополимер	-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- $(-A-)_n$
2. Сополимер (бинарный)	
а) статистический	-A-B-B-A-B-A-A-B-A-B-B-
б) чередующийся	-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-
в) блочный	-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B- $-(A-)_n -(B-)_m$
г) привитой	-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- (B) _n (B) _m

3. По топологии (геометрии скелета) макромолекулы полимера подразделяют (см. рисунок 1) на:

линейные – основная цепь макромолекул которых состоит из повторяющихся звеньев, соединённых друг с другом в линейную конструкцию. Наглядной моделью макромолекулы линейного полимера может служить достаточно длинное разорванное в одном месте ожерелье;

разветвленные полимеры, состоящие из макромолекул, основная цепь которых, в отличие от линейных, содержит произвольно расположенные боковые ответвления длиной от нескольких атомов до размеров основной цепи. Предельный случай разветвлённых полимеров - звездообразные, макромолекулы которых представляют собой совокупность цепей, выходящих из одного центра;

сшитые или **сетчатые** полимеры, состоящие из макромолекул, образующих пространственную сетку, охватывающую весь образец. В сшитых полимерах макромолекулы во многом утрачивают свою индивидуальность, т.е. понятие «макромолекула» теряет свой обычный смысл и приобретает некоторую условность, так как весь образец такого полимера представляет собой одну огромную трехмерную молекулу. В качестве примеров таких ВМС можно привести фенолформальдегидные смолы, резину, эбонит.

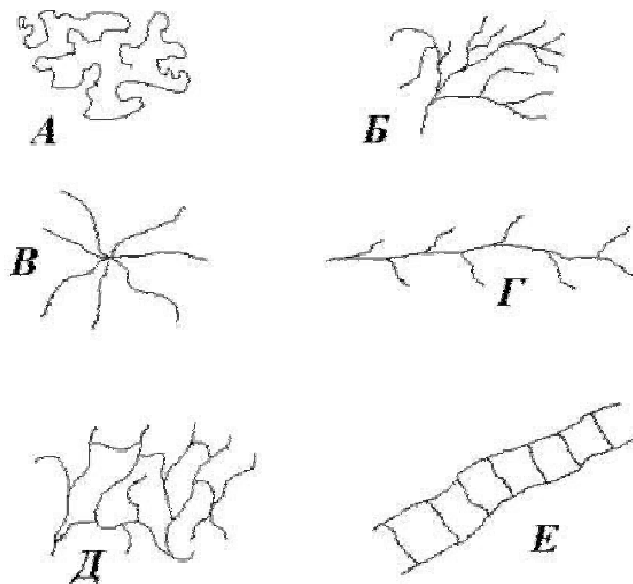


Рис. 1. Схематическое изображение макромолекул различной топологии: А – линейный полимер; Б, В, Г – разветвленные; В – звездообразный; Г – гребнеобразный; Д, Е – сшитые; Е – лестничный

Существуют и иные типы классификации, более общие, либо дополняющие приведенные выше.

Следует подчеркнуть, что основополагающим в химии ВМС является вопрос о **химическом строении и пространственной форме макромолекул**, а также **типах связей в полимерах**.

Специфические свойства полимеров обусловлены, главным образом, двумя особенностями:

1) **существованием двух типов связей – химических** (ковалентных, энергия которых порядка сотен кДж/моль), соединяющих атомы в цепи, и **межмолекулярных** (с энергией порядка единиц или десятков кДж/моль), связывающих между собой макромолекулярные цепи. Такая двойственность определяет специфику свойств ВМС. Именно поэтому к полимерам нецелесообразно относить структуры типа алмаза, где все связи химические, и, наоборот, можно считать неорганическими полимерами графитовые структуры;

2) **гибкостью цепей полимеров**, обусловленной внутренним вращением их звеньев, благодаря чему макромолекула принимает различные **конформации**. Под конформациями макромолекул ВМС понимают энергетически неравноценные формы молекул, возникающие при простом повороте звеньев без разрыва химических связей; они отличаются от **конфигураций**, взаимный переход которых возможен лишь путем разрыва химических δ -связей и образованием новых (стереоизомеры).

При переходе конформаций друг в друга макромолекулы могут либо свертываться, образуя **глобулы** и статистические клубки, либо выпрямляться и укладываться в ориентированные структуры – **пачки**. Легкость перехода зависит от термодинамической и кинетической гибкости цепей. Первая определяется разностью энергий двух конформаций, вторая – высотой

энергетического барьера, разделяющего два состояния (более предметно об этом будем говорить ниже при рассмотрении фазовых состояний ВМС). Например, на рисунке 2 изображен переход молекул ВМС из сложенной в вытянутую конформацию при растяжении.

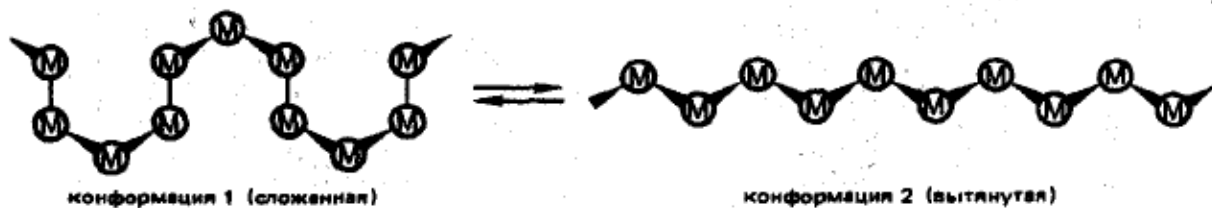


Рис. 2. Переход молекулы ВМС из сложенной в вытянутую конформацию

Вследствие теплового движения звеньев наиболее вероятной конформацией молекулы ВМС является клубок или глобула. На рисунке 3 представлен клубок ВМС, в котором линии химических связей напоминают путь частицы при броуновском движении.

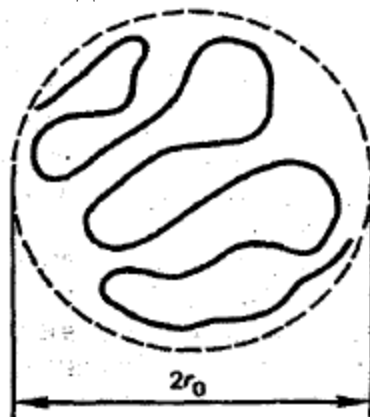


Рис. 3. Глобула ВМС: r_0 – радиус сферы, описывающей глобулу

Можно мысленно описать глобулу сферой радиуса r_0 , значение которого можно рассчитать по формуле

$$r_0 = l\sqrt{n}, \quad (1.2)$$

где r_0 – средний радиус клубка; l – длина связи М—М, n – число звеньев в полимерной цепи (степень полимеризации).

Поскольку молярная масса прямо пропорциональна степени полимеризации, в общем случае для полимера с гибкими цепями

$$r_0 = K\sqrt{M}, \quad (1.3)$$

где r_0 – средний радиус клубка; M – молярная масса; K – коэффициент пропорциональности.

Отношение эффективного радиуса макромолекулы r , определенного экспериментально, к рассчитанному по формуле (1.3) значению r_0 характеризует жесткость полимерной цепи. Для гибкой цепи натурального каучука, например, это отношение равно 1,7, а для жестких цепей нитроцеллюлозы – 5,0.

Следует также отметить, что **гибкость является функцией многих переменных. Она уменьшается с увеличением числа полярных групп, ростом плотности пространственной сетки (матрицы) и с уменьшением температуры.**

Рассмотренные особенности строения полимеров позволяют найти связь между их составом и свойствами. Действительно, высокая гибкость цепи позволяет легко растянуть цепь небольшим внешним усилием после снятия которого система возвращается на исходный более низкий энергетический уровень.

Таким образом, **причиной свойства (высокой эластичности) является особенность строения (гибкость цепей и блоков, из которых состоят цепные молекулы).**

Для более полного понимания связи между строением и свойствами необходимо рассмотреть фазовые и физические состояния ВМС, поскольку понятие агрегатного состояния неприменимо к полимерам, которые не могут находиться ни в истинно твердом состоянии, ни в газообразном; их можно отнести к структурам **конденсационно-кристаллизационного типа**. Для описания полимера целесообразно использовать представления о **фазовом состоянии вещества**. Понятие фазы в данном случае применяется в структурном смысле и характеризуется порядком взаимного расположения молекул. В соответствии с этим любое вещество – низкомолекулярное или ВМС – находится в одном из трех фазовых состояний: **кристаллическом, аморфном** или **газообразном** (последнее для ВМС практически отсутствует, см. рисунок 4).

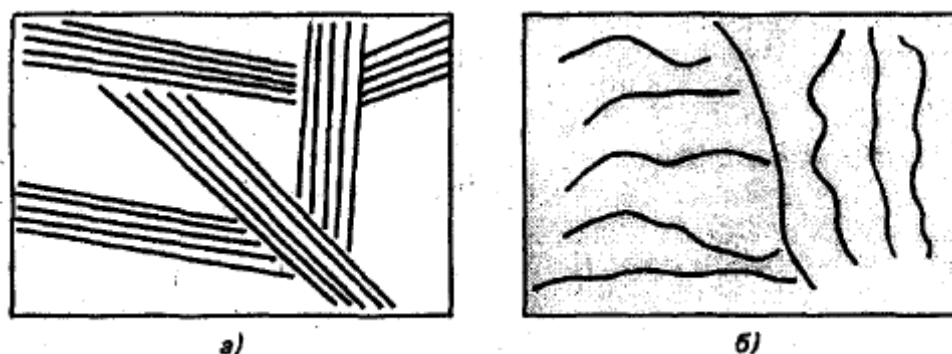


Рис. 4. Кристаллическое (а) и аморфное (б) состояние макромолекул ВМС

В кристаллическом состоянии макромолекулы ВМС образуют единообразно сложенные надмолекулярные образования (стержни, пластинки, сферы), внутри которых у макромолекул одинаковая конформация (смотри рисунок 4 а).

В аморфных полимерных веществах надмолекулярные образования представляют собой пространственные структуры из хаотически сложенных макромолекул в разных конформациях (смотри рисунок 4 б).

Около 70-80% полимеров получают именно в кристаллической форме; в качестве примера аморфных ВМС можно привести широко распространенные полистирол и полиметилметакрилат.

Аморфное фазовое состояние линейного полимера в зависимости от температуры имеет 3 физических состояния: *упруго-твердое (стеклообразное)*, *высокоэластичное (каучукообразное)* и *пластическое (вязкотекучее)*. Взаимные переходы этих состояний сопровождаются изменением механических свойств полимера и изображаются в виде термомеханических кривых.

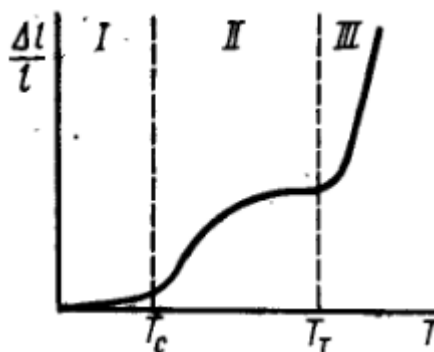


Рис. 5. Термомеханическая кривая

На рисунке 5 приведена зависимость относительной деформации $\Delta l/l$ от температуры для линейного полимера. Деформация выражена отношением приращения длины Δl образца полимера при наложении нагрузки к исходной длине l того же образца. На кривой четко различаются 3 области I, II, III, границами между которыми служат два характерных значения температуры: T_c — температура стеклования и T_t — температура текучести. Область низких температур I соответствует стеклообразному (упруготвердому) состоянию полимера, который является жестким и почти не деформируется.

Жесткость полимера связана с малой величиной кинетической энергии звеньев ($E = 3/2kT$, где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — константа Больцмана, T (°К) — мера средней кинетической энергии частиц) по сравнению с энергетическим барьером перехода молекулы из одной конформации в другую при повороте звеньев, которому отвечает изменение потенциальной энергии $\Delta U = U_1 - U_2$. Величина ΔU носит название потенциального (энергетического) барьера вращения и служит мерой термодинамической гибкости полимерных цепей.

Для жестких полимерных цепей $\Delta U \gg kT$. Звенья при этом не обладают вращательным движением, так как не могут преодолеть барьер, а проявляют лишь колебательное движение около положения равновесия.

Повышение температуры до T_c уменьшает отношение $\Delta U/kT$ до такой величины, при которой становится возможным поворот звеньев вокруг связей С—С, что соответствует условию $\Delta U \leq kT$. Цепи становятся гибкими, в них начинает проявляться микроброуновское движение и полимер переходит в высокоэластичное (каучукообразное) состояние (область II). В интервале температур от T_c до T_T проявляется такое ценное свойство, как эластичность. **Эластичностью называют способность полимера к обратимой деформации.**

Свойство эластичности связано с тем, что между цепями полимера сохраняются межмолекулярные связи по всей их длине, поэтому цепи не могут перемещаться друг относительно друга, но они приобретают гибкость за счет подвижности отдельных участков цепи. Такое состояние способствует легкой деформируемости полимера, то есть большим значениям удлинения Δl .

У разных полимеров интервал $T_c - T_T$ и абсолютные значения T_c и T_T не одинаковы. Между тем температура стеклования характеризует такое важное свойство, как **морозостойкость**. Морозостойкие материалы сохраняют эластичность при низких температурах. Чем ниже T_c полимера, тем более он морозостоек. Например, для натурального каучука $T_c = -73^\circ \text{C}$, для нейлона $T_c = 47^\circ \text{C}$.

При дальнейшем нагревании образца полимера он достигает температуры текучести T_T , которая означает переход в вязкотекучее состояние (область III, рисунок 5). Это обусловлено ослаблением межмолекулярного взаимодействия цепей в результате повышения их кинетической энергии. Для этой области термомеханической кривой характерно соотношение $kT \gg \Delta U$. Под действием приложенного усилия макромолекулы взаимно смещаются и после снятия нагрузки не возвращаются в исходное состояние. Полимер деформируется необратимо.

Способность полимера к необратимой деформации называют пластичностью.

Необратимую деформацию, заключающуюся в постепенном перемещении цепей отдельными участками относительно друг друга, называют **пластическим течением**. При таком течении нарушаются межмолекулярные связи между цепями.

Характер термомеханических кривых зависит не только от природы полимера, но и от его молекулярной массы, то есть от числа звеньев в макромолекуле. Зависимости деформации от температуры для линейного полимера с различным числом звеньев в цепи не идентичны (рисунок 6).

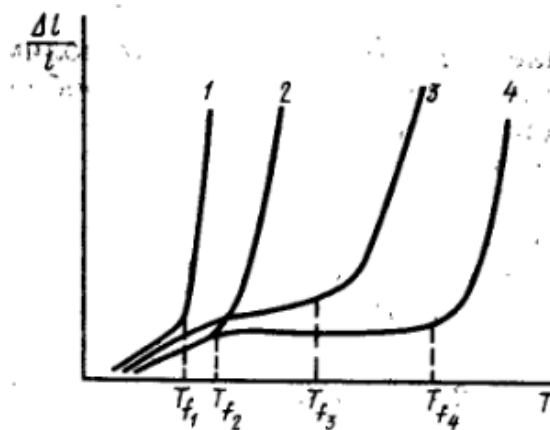


Рис. 6. Зависимость деформации от температуры для полимеров с различным числом звеньев n в цепи: кривая 1 для $n = 100$; кривая 2 для $n \approx 1\ 000$; кривая 3 для $n \approx 10\ 000$; кривая 4 для $n = 60\ 000$

Как видно, температура стеклования почти не зависит от общей длины цепи (и для всех кривых на рисунке 6 имеет значение T_{f1}). Это можно объяснить тем, что в процессе нагревания T_c соответствует появлению вращательного движения звеньев цепи, но почти не связана с межцепными взаимодействиями. Температура текучести T_t , отвечающая началу движения полимерных цепей, оказывается в сильной зависимости от длины цепи. При числе звеньев цепи около 100 T_t практически совпадает с T_c . Это означает, что полимерам с короткими цепями присущи только два состояния: стеклообразное и вязкотекучее. По мере роста длины цепи увеличивается интервал температур $T_c - T_t$, усиливаются эластические свойства полимера. Как показали работы основателя советской школы химии полимеров академика АН СССР Валентина Алексеевича Каргина, зависимость между степенью полимеризации и величиной интервала $T_c - T_t$ настолько явная, что ее можно использовать для определения молекулярной массы полимеров, причем этот метод не требует растворения полимера.

Важнейшим свойством ВМС является их способность образовывать как истинные, так и коллоидные растворы. Характер раствора зависит от **сродства ВМС к растворителю.** В растворителях, полярность которых совпадает с полярностью ВМС, происходит истинное растворение с образованием молекулярных растворов (желатина или агар-агар в воде, каучук в бензоле). При несоответствии полярности растворителя и ВМС образуются золи (или дисперсии).

Вследствие большой разницы в скорости диффузии макромолекул ВМС и низкомолекулярного растворителя процессу растворения, как правило, предшествует **набухание – процесс проникновения растворителя в полимерное вещество, который сопровождается увеличением объема и массы образца.** Количественно набухание характеризуется **степенью набухания:**

$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (1.4)$$

или

$$\alpha_V = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (1.5)$$

где m_0 и V_0 – начальные масса и объем образца; m и V – масса и объем набухшего образца.

Причиной набухания является не простое механическое проникновение НМС в пустоты ВМС, а **межмолекулярное взаимодействие между ними под действием фактора сольватации макромолекул**. Доказательство коллоидно-химической (а не физической) природы этого процесса – **выделение теплоты набухания и уменьшение общего объема системы – контракция**. Поэтому процесс набухания всегда специфичен: полимер набухает не в любом, а лишь в «хорошем» растворителе, с которым он взаимодействует. Это взаимодействие связано с полярностью: полярные полимеры набухают в полярных растворителях (белки в воде), а неполярные – в неполярных (каучук в бензоле).

Ограниченность процесса набухания и возможность самопроизвольного растворения определяются соотношением между энергией решетки в полимере и энергией сольватации с учетом энтропийного фактора.

На рисунке 7 представлены последовательные этапы набухания, сопровождающиеся изменением энтальпии и энтропии системы.

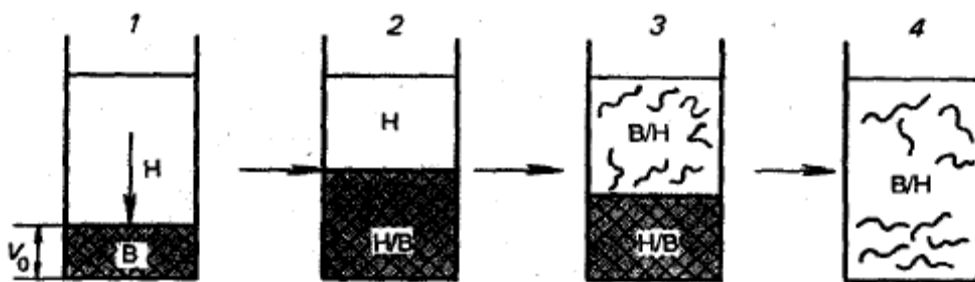


Рис. 7. Этапы набухания (Н – молекулы НМС; В – молекулы ВМС)

Переход 1→2 сопровождается выделением теплоты ($\Delta H_{\text{наб}} < 0$) вследствие сольватации молекул ВМС. Энтропия изменяется незначительно ($\Delta S_{1,2} = 0$), и изменение энергии Гиббса на этом этапе набухания определяется энтальпийным членом:

$$\Delta G_{1,2} \approx \Delta H_{\text{наб}} < 0. \quad (1.6)$$

Переход 2→3, представляющий собой начальный этап распределения макромолекул по всему объему растворителя, характеризуется возрастанием

энтропии системы ($\Delta S_{2,3} > 0$) вследствие разрыхления полимерной сетки и частичного освобождения полимерных молекул при растворении. Энтальпия системы при этом меняется незначительно ($\Delta H_{2,3} = 0$), и изменение энергии Гиббса на этом этапе определяется энтропийным слагаемым:

$$\Delta G_{2,3} = -T\Delta S_{2,3} < 0. \quad (1.7)$$

Переход 3→4 (завершающий этап образования гомогенного раствора ВМС в результате распределения всех макромолекул в растворителе) характеризуется значительным возрастанием энтропии ($\Delta S_{3,4} \gg 0$), а энтальпия системы практически не меняется ($\Delta H_{3,4} = 0$), так как не происходит разрыва старых и образования новых связей. Изменение энергии Гиббса на этом этапе определяется полностью энтропийным слагаемым (уравнение 1.7).

Согласно канонам термодинамики **энергия Гиббса процесса набухания и растворения полимера в целом равна сумме энергий Гиббса промежуточных этапов** (аналог закона Гесса):

$$\Delta G_{\text{раств}} = \Delta G_{1,2} + \Delta G_{2,3} + \Delta G_{3,4}. \quad (1.8)$$

Первые два слагаемых можно отнести к собственно набуханию. Следовательно, изменение энергии Гиббса при набухании равно

$$\Delta G_{\text{наб}} = \Delta G_{1,2} + \Delta G_{2,3}. \quad (1.9)$$

Величина $\Delta G_{\text{наб}}$ отрицательная, как это показано выше, и в соответствии со вторым началом термодинамики **набухание ВМС является самопроизвольным процессом.**

Влияние различных факторов на степень набухания:

1) природа полимера и растворителя: полимер лучше набухает в растворителе, хорошо взаимодействующем с макромолекулами (подобное в подобном);

2) присутствие электролитов: степень набухания уменьшается с увеличением жесткости добавляемых кислот-катионов или оснований-анионов.

Отметим, что **жесткие кислоты** – кислоты Льюиса, в которых электроноакцепторные атомы малы по размеру, обладают большой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью; **жесткие основания** – электронодонорные частицы, обладающие высокой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью, трудно окисляющиеся, прочно удерживающие свои электроны (понятие «жесткие» и «мягкие» кислоты и основания не равноценны понятиям сильные и слабые кислоты и основания).

Так вот, степень набухания уменьшается с увеличением жесткости кислот-катионов и оснований-анионов в рядах (рисунок 8). Их называют **лиотропными рядами**.

Действие ионов на набухание ВМС связано с дегидратацией молекул ВМС. Жесткие основания (например, F^-) и кислоты (например, Li^+) гидратируются в значительно большей степени, чем мягкие основания (например, I^-) и кислоты (например, Cs^+). **Набуханию благоприятствуют также адсорбционные свойства ионов.** Вследствие адсорбции ионов I^- и NCS^- на желатине набухание сопровождается последующим растворением белка.



Рис. 8. Лиотропные ряды

В ряду анионов те из них, которые находятся правее воды, подавляют набухание, мешая образованию гидратной оболочки молекул ВМС. Те анионы, которые находятся левее воды, слабо гидратируются. Но такие анионы, проявляя свойства ПАВ, способствуют ослаблению межмолекулярных связей ВМС, а следовательно, облегчают набухание с последующим растворением.

Те же ионы образуют ряды с обратной последовательностью, если располагать их по коагулирующему (высаливающему) действию на растворы ВМС. Так, анионы I^- и NCS^- слабо гидратируются, поэтому не высаливают ВМС даже при высоких концентрациях.

3) Влияние pH среды на набухание демонстрируют рисунки 9 а) и 9 б) из которых видно, что **степень набухания белка минимальна в изоэлектрической точке.**

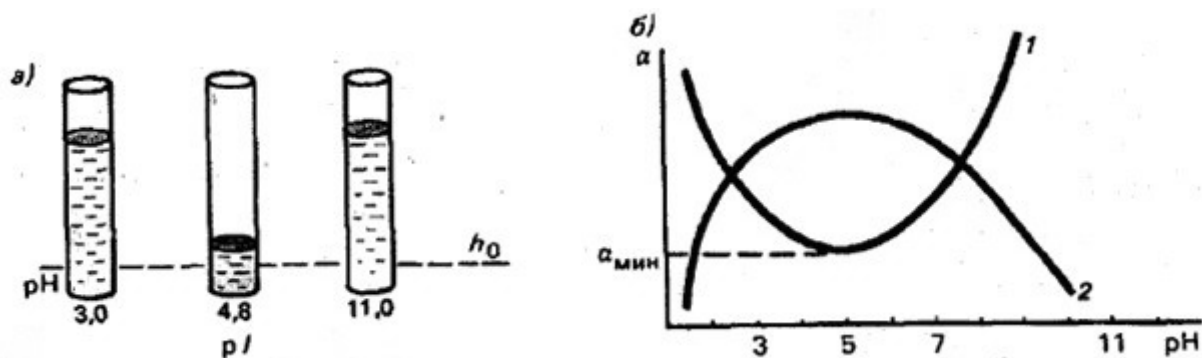


Рис. 9. Влияние рН на набухание (1) и коагуляцию (2) желатины ($pI = 4,8$): а – эксперимент, б – графические зависимости

Таким образом, в точке электронейтральности ВМС набухает незначительно, а раствор ВМС в изоэлектрической точке подвергается коагуляции (желатинированию). Поэтому изоэлектрическая точка (ИЭТ) белка может быть определена не только методом электрофореза, но и по степени набухания или степени коагуляции. При добавлении органического растворителя, десольватирующего молекулы полимера, например, этанола к водным растворам белка с различными значениями рН коагуляция будет тем значительнее, чем ближе рН к ИЭТ (pI).

Вязкость растворов ВМС (основы теории вязкости)

Растворы ВМС отличаются **высокой вязкостью, обусловленной силами сцепления между молекулами жидкости (внутренним трением)**, которую можно расценивать как меру сопротивления среды движению. Количественной характеристикой этой величины является **коэффициент вязкости η** .

Дело в том, что при протекании жидкости через трубку разные ее слои, располагающиеся концентрически от стенок трубки к ее середине, движутся с разной скоростью: у стенки слой молекул неподвижен, следующие же слои движутся со все большей скоростью, постоянной для каждого слоя. Такой поток называется **ламинарным**. При увеличении скорости слои образуют завихрения и перемешиваются: ламинарный поток переходит в **турбулентный**. Ламинарное течение характеризуется двумя основными законами.

Первый из них – **постулат Ньютона** – определяет силу вязкого сопротивления жидкости F по уравнению

$$F = \eta \frac{dV}{dx} S, \quad (1.10)$$

где η – вязкость; dV/dx – градиент скорости течения; dV – разность скоростей двух соседних слоев; dx – расстояние между слоями; S – площадь контакта слоев.

Второй закон – **закон Пуазейля** – определяет количество жидкости, протекающей через трубку:

$$Q = \frac{\pi r^4}{8\eta l} P\tau, \quad (1.11)$$

где r – радиус трубки; l – длина трубки; P – разность внешнего давления, действующего на протекающую жидкость на концах трубки; τ – время.

Эти законы перестают действовать при турбулентном течении.

Они применимы для чистых жидкостей, истинных растворов и некоторых коллоидов. В растворах ВМС имеет место **аномальная вязкость**: **она гораздо выше** в сравнении с первой группой жидкостей (ньютоновских жидкостей) и в отличие от нее **уменьшается с увеличением давления на протекающую жидкость** (рисунок 10). Повышенная вязкость этих растворов зависит от степени сродства между молекулами вещества и растворителя: силы сцепления гидрофильных молекул белков и полисахаридов с молекулами воды велики, и вязкость даже очень разбавленных их растворов будет высокой. Большое значение имеет и форма частиц: если вытянутые частицы располагаются поперек потока, то оказывают наибольшее сопротивление. При увеличении внешнего давления на жидкость такие частицы ориентируются вдоль потока, и структурная вязкость раствора уменьшается.

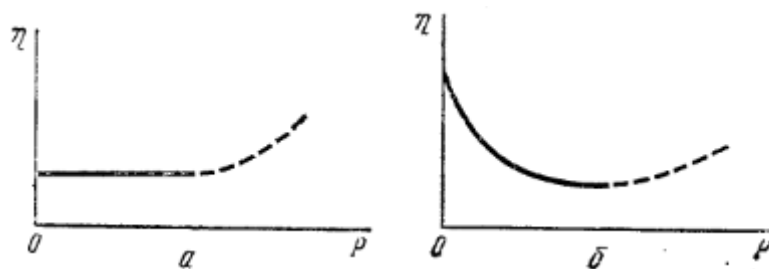


Рис. 10. Зависимость вязкости от давления для истинных растворов (а) и растворов ВМС (б) (штриховые линии соответствуют турбулентному движению)

С повышением концентрации вязкость растворов ВМС резко возрастает, т.к. растворенные частицы способны образовывать более сложные структуры. При этом уменьшается объем свободного растворителя, т.к. часть его оказывается иммобилизованной в петлях структур. С увеличением внешнего давления структуры разрушаются, растворитель освобождается, вязкость уменьшается. Если структура оказывается полностью разрушенной, растворы ВМС подчиняются постулату Ньютона и закону Пуазейля. Поэтому аномальную вязкость таких растворов называют **структурной вязкостью**.

Увеличение вязкости (рисунок 11), связанное с изменением концентрации ВМС в растворе, принято характеризовать **удельной вязкостью**:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_p - \eta_0}{c}, \quad (1.12)$$

где η_p – вязкость раствора, η_0 – вязкость чистого растворителя.

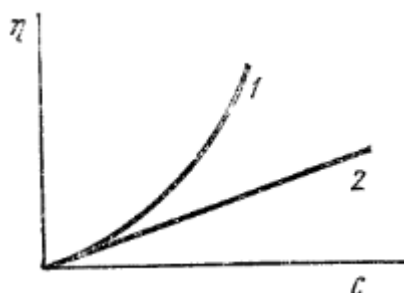


Рис. 11. Зависимость вязкости от концентрации раствора ВМС: 1 – раствор полимера; 2 – золь

Штаудингером установлена зависимость удельной вязкости от относительной молекулярной массы полимера:

$$\eta_{sp} = KM_c, \quad (1.13)$$

где K – константа, характеризующая полимергомологический ряд, к которому относится исследуемое высокомолекулярное соединение; c – массовая концентрация вещества в растворе (г/см^3); M – его относительная молекулярная масса.

Уравнение Штаудингера можно представить как

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = KM. \quad (1.14)$$

Величина η_{sp}/c получила название **приведенной вязкости**.

Предел значения приведенной вязкости η_{sp}/c при $c \rightarrow 0$ отражает гидродинамическое сопротивление движению молекул полимера и именуется **характеристической вязкостью** $[\eta]$. Для этого случая

$$[\eta] = KM. \quad (1.15)$$

При увеличении длины макромолекулы и ее гибкости используется модифицированная форма уравнения Штаудингера:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (1.16)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора, определяемая как $\lim \eta_{sp}/c$; α – величина, учитывающая свертывание макромолекул (т.е. гибкость их цепей). Она определяется опытным путем и принимает значения от 0,5 (когда

форма макромолекул близка к сферической), до 1 (для жестких, вытянутых в виде палочки макромолекул).

В растворах с достаточно высокой концентрацией полимера появляются ассоциаты макромолекул, которые, взаимодействуя друг с другом, могут образовывать различные пространственные структуры, затрудняющие течение жидкости. В этом случае вязкость раствора становится аномально высокой и уравнение Штаудингера к нему применить нельзя.

Экспериментальные данные показывают, что коллоидные аномально вязкие системы могут течь и при очень малых давлениях, и при этом вязкость остается постоянной, но очень высокой. Скорость такого течения чрезвычайно низка и его называют **ползучестью**. Для ползучести характерно перемещение аномально вязкой жидкости без нарушения связей и структур жидкости. Ползучесть свойственна и псевдопластическим твердообразным системам.

Увеличение давления резко снижает вязкость ползучих систем, пока не наступает вторая область постоянства вязкости – **псевдопластическая**.

Аномалии вязкости могут быть вызваны рядом причин; основными из них являются:

- 1) структурообразование – процесс агрегирования частиц коллоидных растворов, суспензий или растворов ВМС, сопровождающийся образованием пространственных легкоразрушаемых структур;
- 2) изменение ориентации в потоке частиц удлиненной формы и макромолекул при увеличении градиента скорости;
- 3) деформация клубков макромолекул полимера или капель эмульсии в потоке.

Многие аномально вязкие системы подчиняются закону Бингама.

Уравнение Бингама отражает зависимость вязкости пластичных и псевдопластичных систем от давления:

$$p = p_B + \eta \frac{dV}{dx}, \quad (1.17)$$

где p – приложенное давление (напряжение сдвига); p_B – предельное напряжение сдвига по Бингаму; η – пластическая вязкость; dV/dx – градиент скорости течения.

Уравнение Бингама является приближенным.

При **вискозиметрическом методе определения молекулярной массы полимера** вначале устанавливают вязкость чистого растворителя η_0 , вязкость раствора η_p ; затем рассчитывают удельную вязкость η_v и приведенную вязкость η_v/c для растворов различной концентрации и строят график зависимости приведенной вязкости от концентрации, который представляет собой прямую (рисунок 12), отсекающую на ординате отрезок ОА, равный

характеристической вязкости $[\eta] = KM$. По этой величине можно определить молекулярную массу полимера:

$$M = \frac{[\eta]}{K}. \quad (1.18)$$

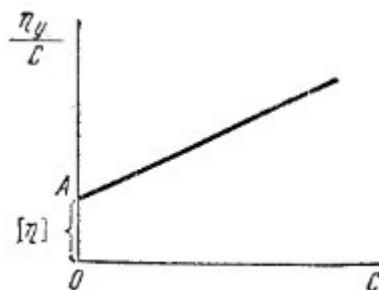


Рис. 12. Зависимость η_y/c от c для растворов высокомолекулярного соединения