

ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Коллоидная химия полимеров

«Вообще говоря, всякое деление коллоидов на классы до некоторой степени несовершенно и произвольно, потому что для характеристики коллоидов берутся не все свойства коллоидной системы, а только те или другие из основных свойств. Поэтому, на каких бы классификациях мы не останавливались, всегда найдутся такие частные случаи, для которых любая классификация окажется спорной или неприложимой.»

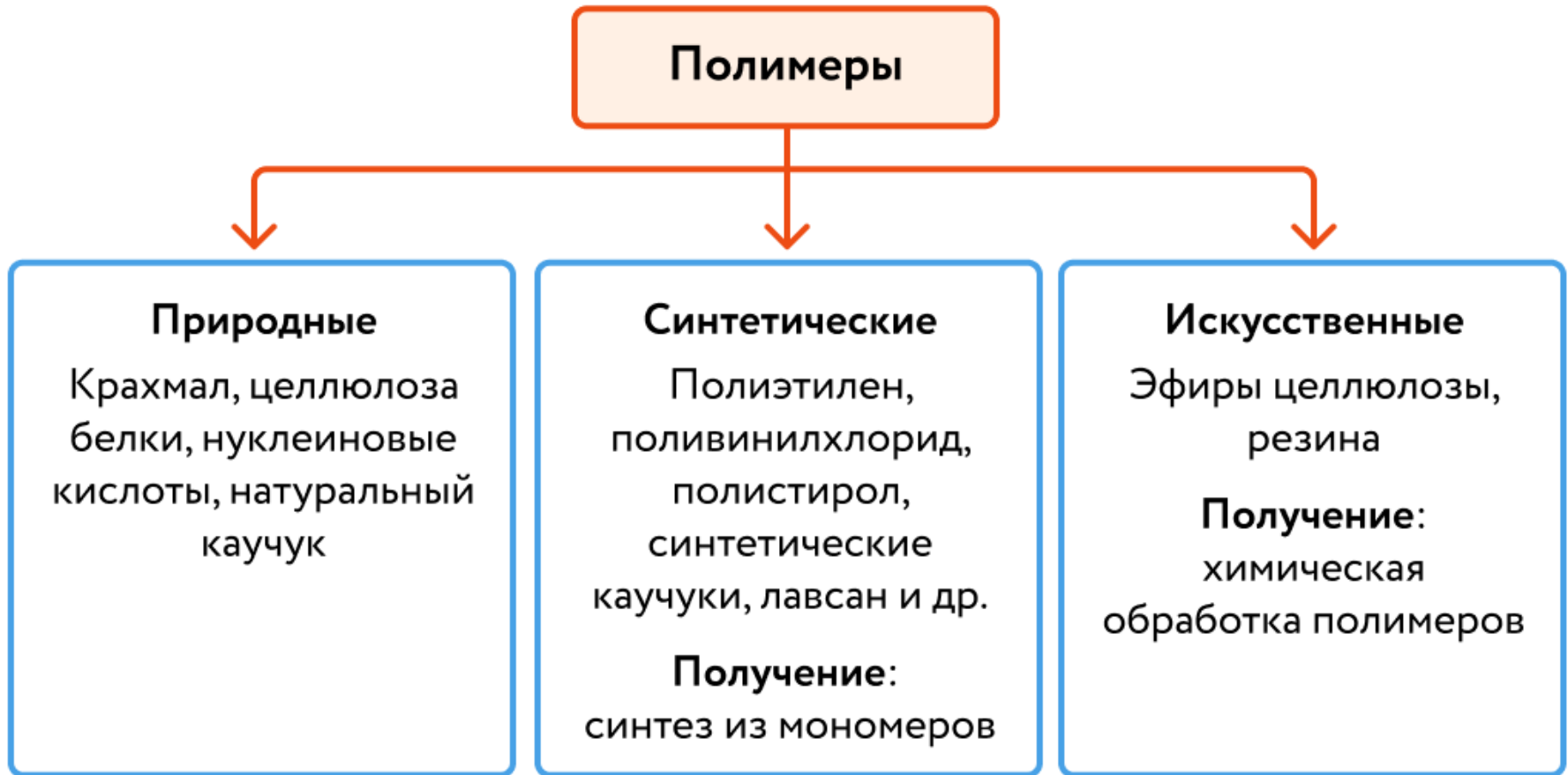
Н. П. Песков, Е. М. Александрова

Полимеры

Согласно номенклатуре ИЮПАК, «полимером называют вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или нескольких видов атомов или групп атомов (структурных звеньев), соединенных друг с другом в количестве, достаточном для обеспечения комплекса свойств, которые не меняются заметно при добавлении или удалении одной или нескольких структурных единиц».

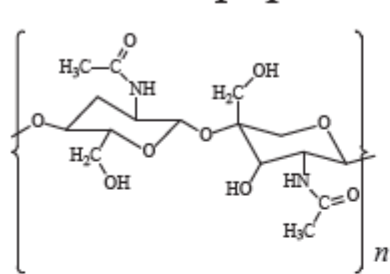
Полимеры обычно делят по их происхождению на природные, искусственные и синтетические

Классификация полимеров по происхождению

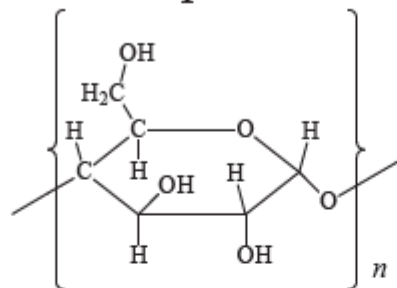




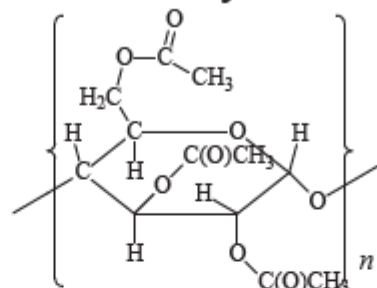
Природные полимеры



Хитин

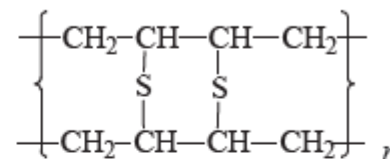


Крахмал



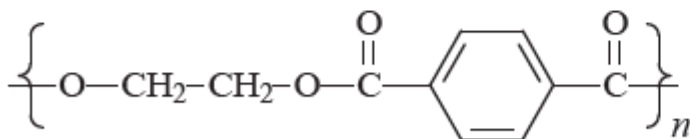
Ацетатное волокно

Искусственные полимеры

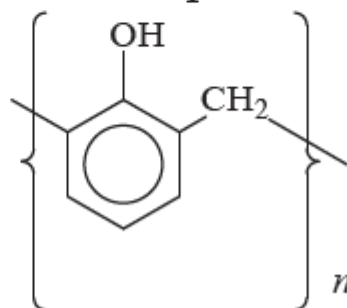


Резина

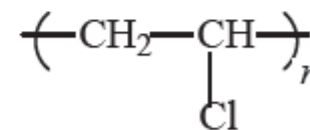
Синтетические полимеры



Лавсан



Новолак, резол

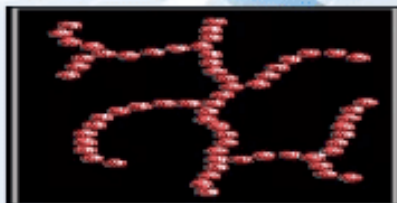


Полихлорвинил (ПВХ)

Биополимеры

основные типы биополимеров

нуклеиновые
кислоты
(ДНК, РНК)



белки
полипептиды



полисахариды
(целлюлоза,
крахмал,
гликоген)

полиизопрены
(натур.каучук,
гуттаперча
и т.д.)



Нуклеиновые кислоты выполняют в клетке генетические функции

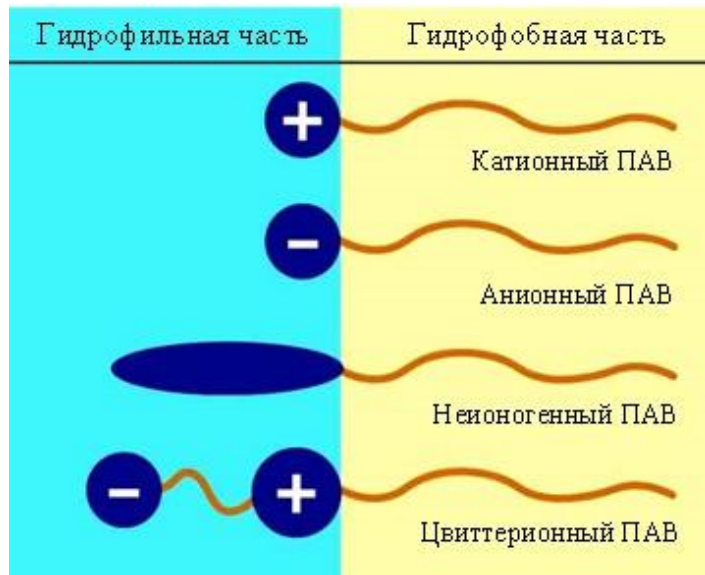
Белки выполняют в клетке ряд важнейших функций. Так, белки-ферменты осуществляют все химические реакции обмена веществ в клетке, проводя их в необходимой последовательности и с нужной скоростью. Белки выполняют и регуляторные функции (**репрессоры**), «запрещающая» или «разрешающая» проявление того или иного гена. В высших организмах имеются белки – переносчики тех или иных веществ (например, гемоглобин – *переносчик молекулярного кислорода*) и иммунные белки, защищающие организм от чужеродных веществ, проникающих в организм (**иммунитет**);

полисахариды – высокомолекулярные углеводороды, образованные остатками моносахаридов (глюкозы, фруктозы) или их производных (аминосахаров). Образуют в биосфере основную массу органического вещества

Полисахариды присутствуют во всех живых организмах, выполняют функции защитных (слизь, камедь) и запасных (гликоген, крахмал) веществ. Обеспечивают сцепление клеток в тканях животных и растений. Участвуют в иммунных реакциях. Природные полимеры образуются в клетках живых организмов

Амфифильность биополимеров и способность к самоорганизации

Амфифильность (иначе *дифильность*) – свойство молекул веществ (как правило, органических), обладающих одновременно лиофильными (в частности, гидрофильными) и лиофобными (гидрофобными) свойствами.



Основное свойство амфифильных молекул заключается в том, что гидрофобные группы стремятся увеличить число контактов друг с другом, а гидрофильные группы – с молекулами растворителя, что приводит к образованию сложных структур.

Амфифильность белков влияет на образуемые ими третичные и четвертичные структуры молекул.

Уровни структурной организации белков



Уровни организации *белковой структуры* следующие: *первичная структура* (аминокислотная последовательность), *вторичная структура* (α -спираль и β -структура), *третичная структура* (глобулы, сложенной одной цепью) и *четвертичная структура* олигомерного (в данном случае тетрамерного) белка.



Для описания структуры ВМС используются следующие основные понятия:

Макромолекула

молекула полимера (от греч. "макрос" — большой, длинный).

Мономеры

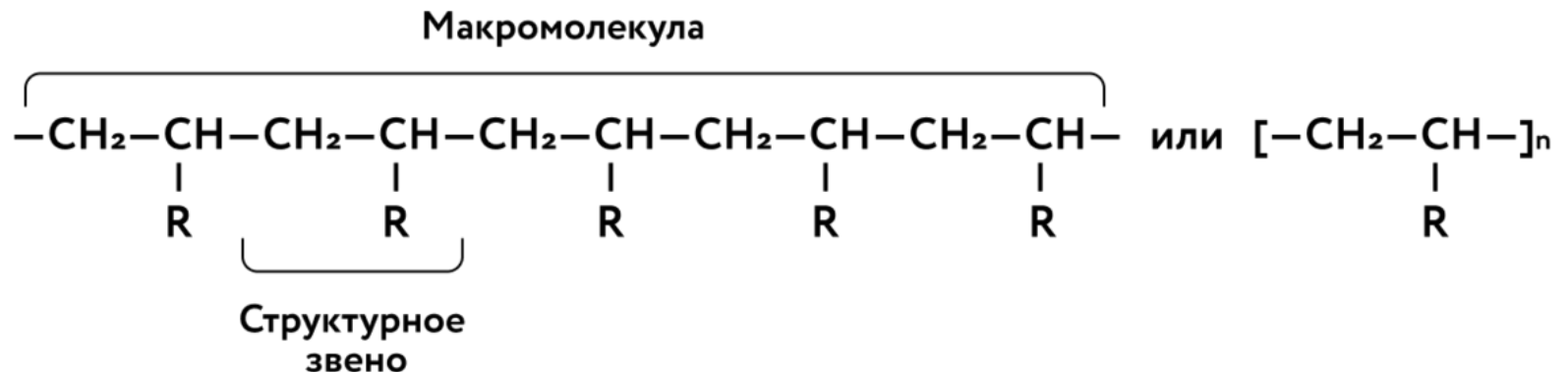
низкомолекулярные соединения, из которых образуются полимеры

Структурное звено

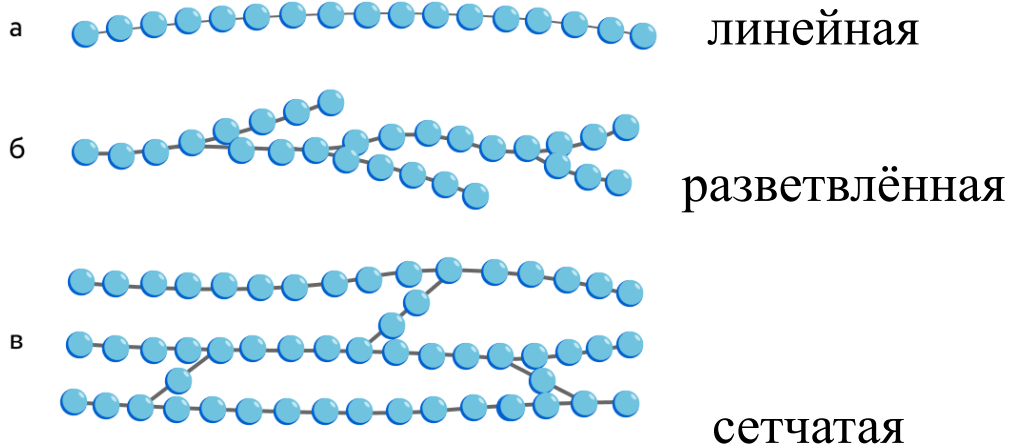
группа атомов, многократно повторяющаяся в цепной макромолекуле.

Степень полимеризации

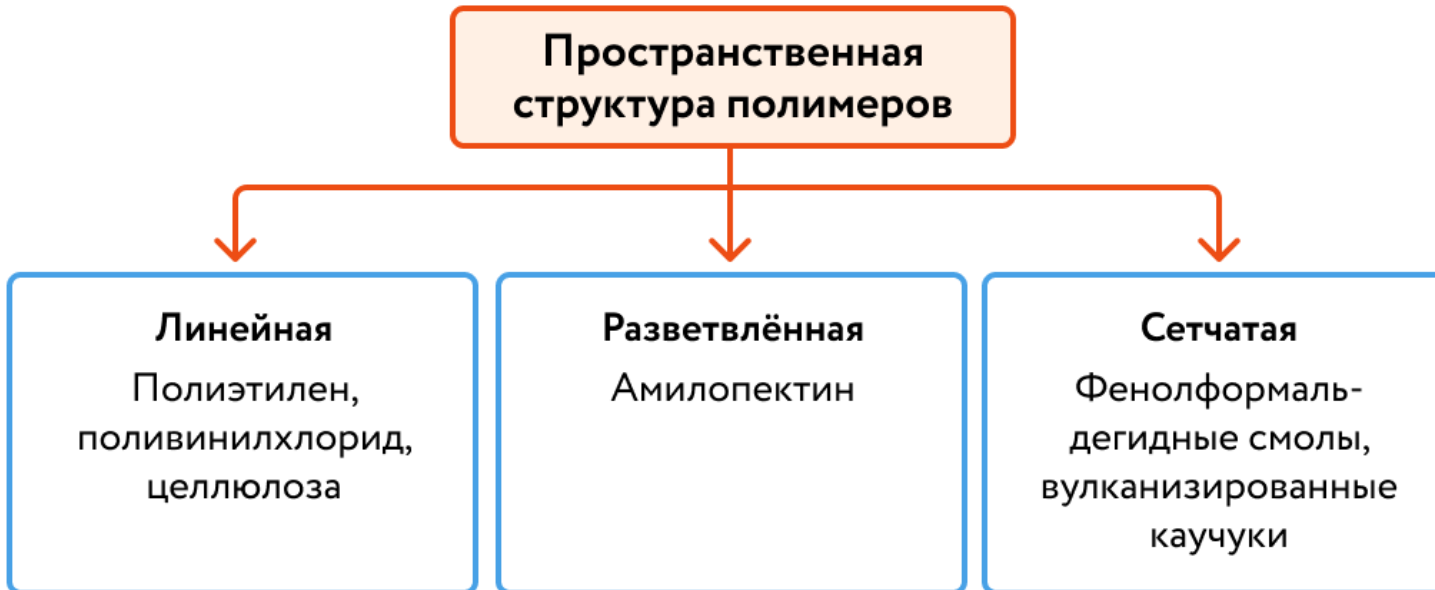
число, показывающее сколько молекул мономера соединилось в макромолекулу.



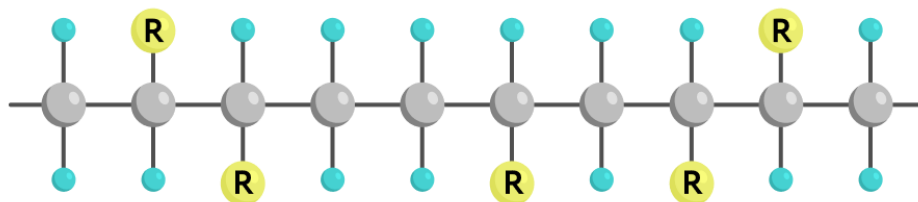
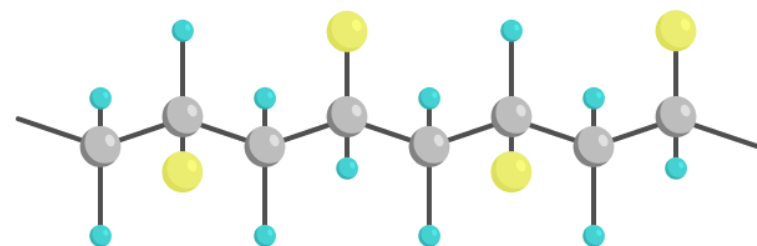
Пространственная структура полимеров



Линейные и разветвленные полимеры способны образовывать прочные эластичные волокна и плёнки, которые могут плавиться и способны растворяться в различных растворителях.



По **последовательности соединения** исходных молекул мономеров в макромолекуле полимера различают **стереорегулярные и нестереорегулярные** полимеры. Стереорегулярность оказывает большое влияние на свойства полимеров.



Стереорегулярные полимеры - полимеры, макромолекулы которых построены из звеньев одинаковой пространственной конфигурации или же из звеньев различной конфигурации, но обязательно чередующихся в цепи в определенном порядке.

Нестереорегулярные полимеры - полимеры с произвольным чередованием звеньев различной пространственной конфигурации.

Стереорегулярность особенно важна при использовании полимерных материалов в условиях многократных деформаций, так как обеспечивает **эластичность**, которая играет основную роль в обеспечении прочности и износостойчивости изделий. Таким требованиям, например, должны отвечать искусственные каучуки, из которых изготавливают автомобильные шины.

Способы получения полимеров

```
graph TD; A[Способы получения полимеров] --> B[Реакция полимеризации]; A --> C[Реакция поликонденсации];
```

Реакция полимеризации

Получают:

- полипропилен,
- поливинилхлорид,
- тефлон,
- полиакрилонитрил,
- полиметилметакрилат (органическое стекло),
- дивиниловый и изопреновый каучуки

Реакция поликонденсации

Получают:

- капрон,
- лавсан,
- фенолформальдегидные смолы

Полимеризация

реакция образования высокомолекулярных соединений путём последовательного присоединения молекул мономера к растущей цепи за счет разрыва кратных связей. В процессе полимеризации **не происходит образования побочных низкомолекулярных веществ.**

Поликонденсация

процесс образования молекул полимеров за счёт взаимодействия между функциональными группами одинаковых или различных молекул мономеров сопровождающийся **выделением побочных низкомолекулярных продуктов** (например, воды).

*По способности сохранять свои свойства после нагревания различают **термопластичные и терморреактивные полимеры.***

Термопластичные полимеры

полимеры, которые могут многократно изменять свою форму при нагревании и последующем охлаждении.

Термопластичные полимеры, как правило, имеют линейную структуру, между отдельными молекулами которых отсутствуют прочные химические связи. Термопластичные полимеры легко размягчаются, не разрушаются при плавлении и выдерживают многократное нагревание и охлаждение. *Их можно использовать для многократной переработки.* К числу термопластичных полимеров относятся полиэтилен, полипропилен, полиметилметакрилат (органическое стекло) и др.

Термореактивные полимеры

полимеры, которые при нагревании изменяют свою форму, но при этом теряют пластичность и становятся твёрдыми.

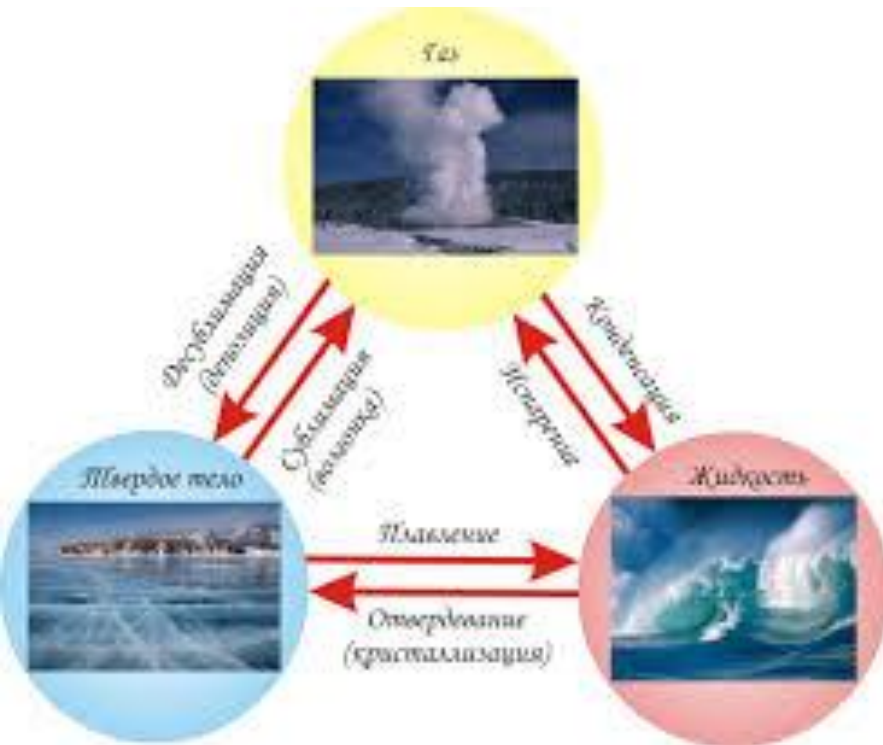
Термореактивные полимеры имеют сетчатую (сшитую) структуру и характеризующуюся наличием прочных ковалентных связей между отдельными макромолекулами. Термореактивные полимеры, в отличие от термопластичных, при нагревании разлагаются. При этом происходит необратимое изменение или даже разрушение их структуры. *Эти пластмассы нельзя использовать для многократной переработки.* К числу термореактивных полимеров относятся фенолформальдегидные смолы (получаются путём поликонденсации формальдегида с фенолом), аминопласты (получаются путём поликонденсации формальдегида с мочевиной), эбонит.

Фазовое и агрегатное состояние вещества.



Вещество может находиться в трех **агрегатных состояниях**: газообразном, жидком и твердом. Эти состояния отличаются друг от друга характером движения молекул и плотностью их упаковки.

Агрегатные состояния: плазма, газообразное, жидкое, твердое



Агрегатное состояние - состояние вещества, характеризующееся определёнными качественными свойствами способностью или неспособностью сохранять объём и форму, наличием или отсутствием дальнего и ближнего порядка и другими.

Изменение агрегатного состояния сопровождается скачкообразным изменением свободной энергии, энтропии, плотности и других основных физических свойств.

Фазовое и агрегатное состояние вещества.

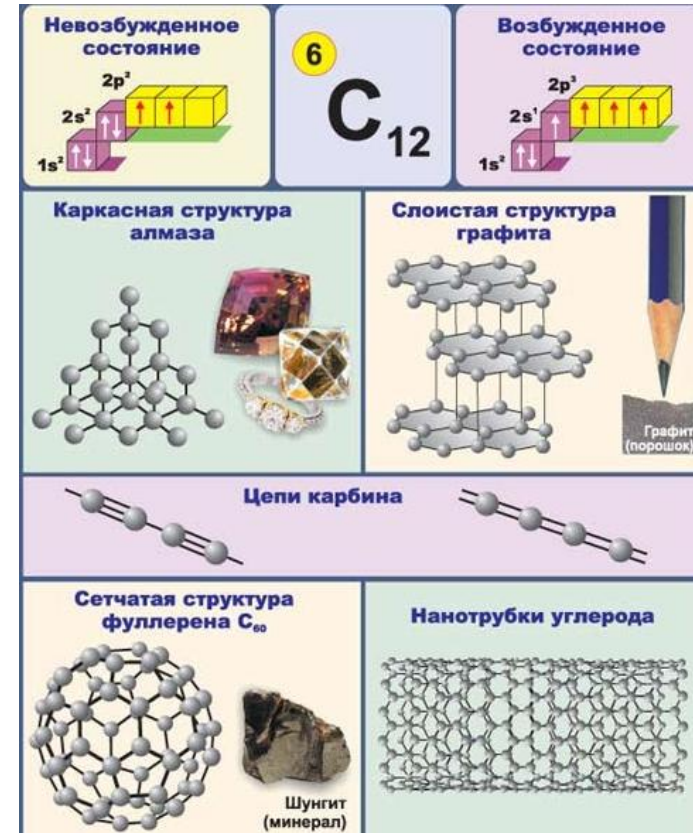
Существует структурное и термодинамическое понимание термина «фаза».

В термодинамике фазой называется совокупность однородных частей гетерогенной системы, отделенных от других частей поверхностью раздела и отличающихся от них составом и термодинамическими свойствами, не зависящими от массы.

С точки зрения **структуры фазы** различаются порядком во взаимном расположении молекул. В зависимости от этого порядка различают три фазовых состояния: кристаллическое, жидкое и газообразное.

Например, оксид алюминия в твердом агрегатном состоянии встречается в нескольких фазовых состояниях (модификациях) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и др.

Или твердый оксид титана имеет три фазовых состояния рутил, анатаз, брукит





Для полимеров характерно несколько **фазовых состояний**:

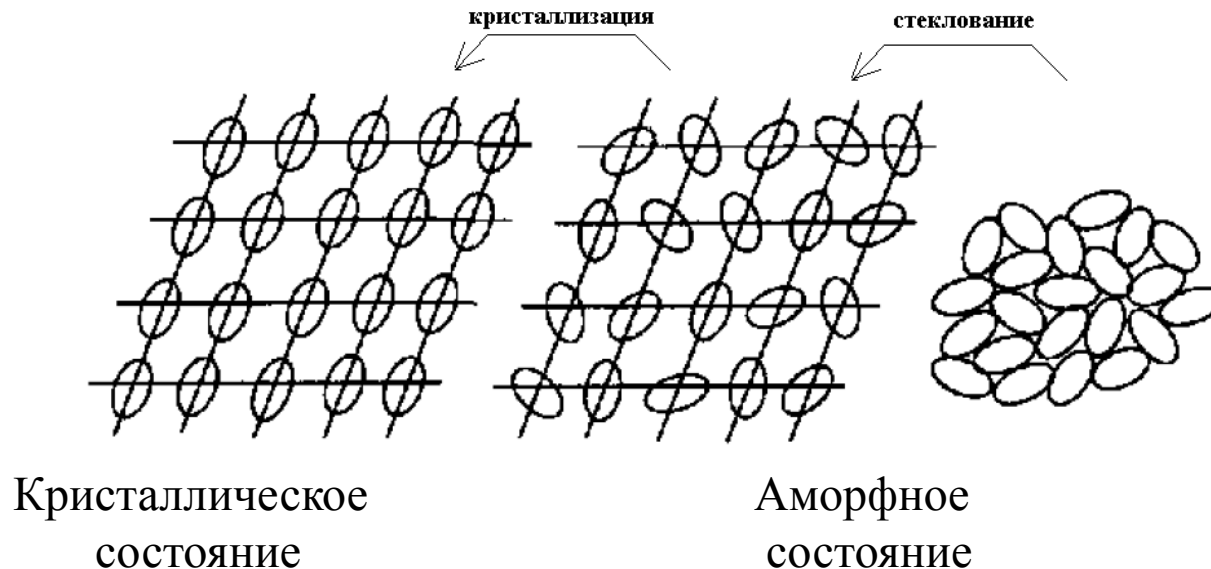
- Аморфное состояние
- Мезофаза (жидко-кристаллическое состояние)
- Кристаллическое состояние

Агрегатные состояния ВМС

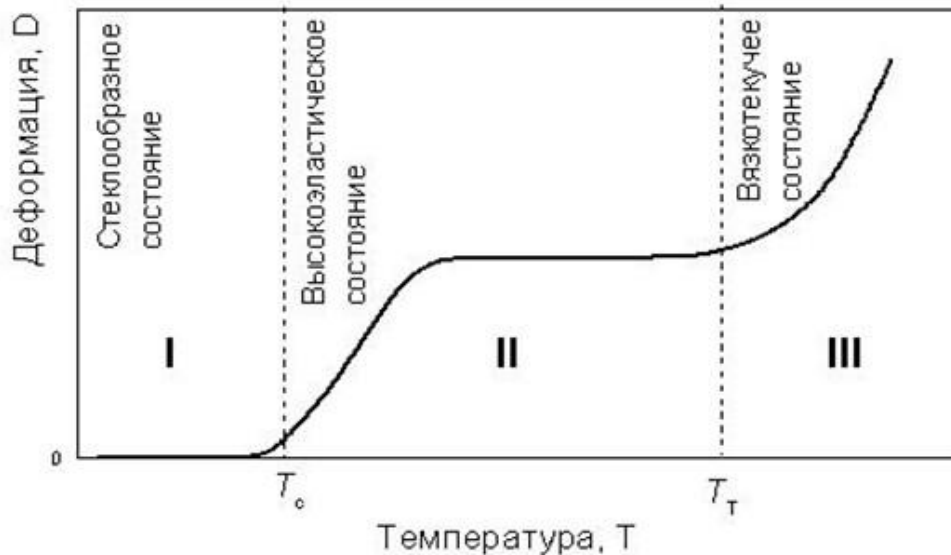
- Твердое
- Жидкое

Физические состояния ВМС

- Стеклообразное (кристаллическом),
- Высокоэластическое
- Вязкотекучее



Три состояния полимеров: стеклообразное (или кристаллическое), высокоэластическое и вязкотекучее называются **физическими состояниями**

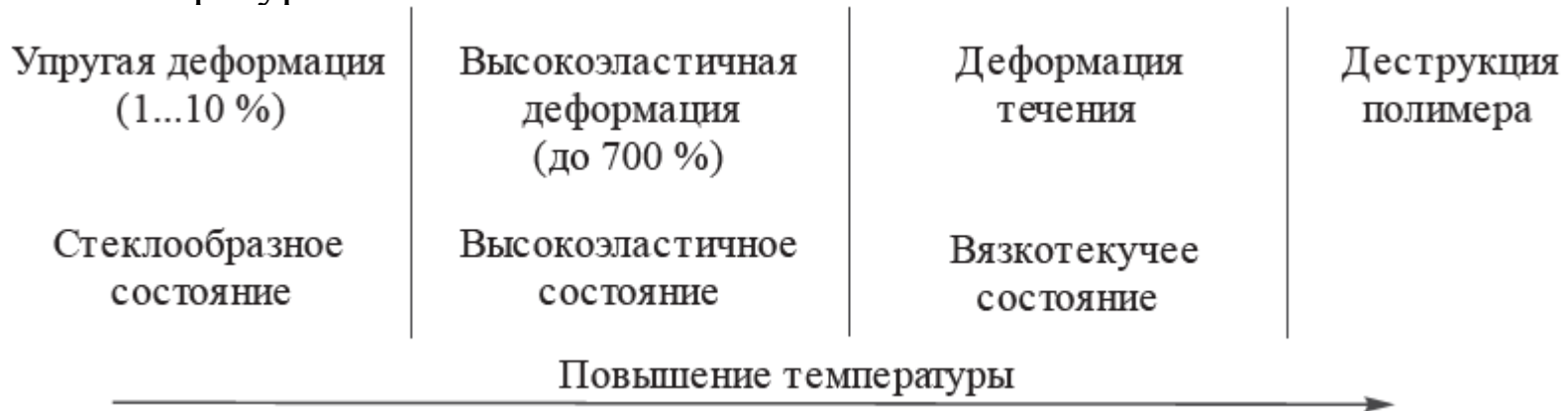


14 Термомеханическая кривая: T_c — температура стеклования; T_T — температура текучести образца; I, II, III — области стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояния

Под влиянием внешних воздействий, например, при изменении температуры, полимеры переходят из одного состояния в другое. Температура перехода жидкого полимера в твердое стеклообразное состояние называется температурой стеклования T_c , а температура, при которой в полимере обнаруживается заметная деформация вязкого течения, называется температурой текучести T_T . Выше T_T полимер находится в вязкотекучем состоянии, ниже T_c — в стеклообразном, а высокоэластическое состояние реализуется в области температур, расположенной между T_c и T_T .

Термомеханическая кривая аморфного полимера

Для аморфного высокомолекулярного соединения различают три фазовых состояния – стеклообразное, высокоэластичное и вязкотекучее, которое зависит от температуры



Полимер в **стеклообразном состоянии** – это **твердый хрупкий материал**. Например, всем нам знакомая канифоль, используемая в качестве паяльного флюса или для протирки струнных смычковых инструментов, – обыкновенное силикатное стекло.

Высокоэластичное состояние полимера **проявляется** при действии внешней нагрузки или теплового движения. Каучук, резина – типичные представители **эластомеров**

Полимер в **вязкотекучем состоянии** ведет себя как вязкая жидкость. Поэтому такое состояние в основном используется в промышленности для переработки полимеров



физико-химические свойства аморфных ВМС

- к значительным обратимым, высокоэластичным деформациям при относительно небольшой нагрузке, что особенно характерно для каучуков;
- к образованию высокопрочных анизотропных волокон и пленок;
- малая хрупкость стеклообразных и кристаллических полимеров, например органического стекла;
- способность макромолекул к ориентации под действием направленного механического поля, что используется при изготовлении волокон и пленок.
- способность к старению, т. е. к потере характерных свойств. При старении полимеры могут размягчаться, но часто, наоборот, происходит повышение их твёрдости и хрупкости и потеря эластичности. Для замедления процесса старения в полимеры добавляют стабилизаторы — различные органические вещества, ослабляющие действия факторов, способствующих старению.
- к набуханию и образованию высоковязких растворов.

Пластмассы (пластики) представляют собой сложные композиции на основе полимеров, содержащие различные **наполнители и добавки** (стабилизаторы, пластификаторы, красители), придающие полимерам необходимые физико-химические свойства.

В качестве *наполнителей* часто используют мел, графит. Путём смешивания высушенных древесных стружек с полимерной смолой и последующим формованием получают древесно-стружечные плиты (ДСП), используемые для изготовления мебели.

Для увеличения жёсткости пластики *армируют*, для чего вводят в них волокна, ткани или плёнки. Такие материалы называют **композитами**. В композитах каждый из компонентов сохраняет свои индивидуальные свойства. Примерами композитных материалов являются, например, *стеклопластики*, в *которых* стеклянные нити, распределенные в полимере.

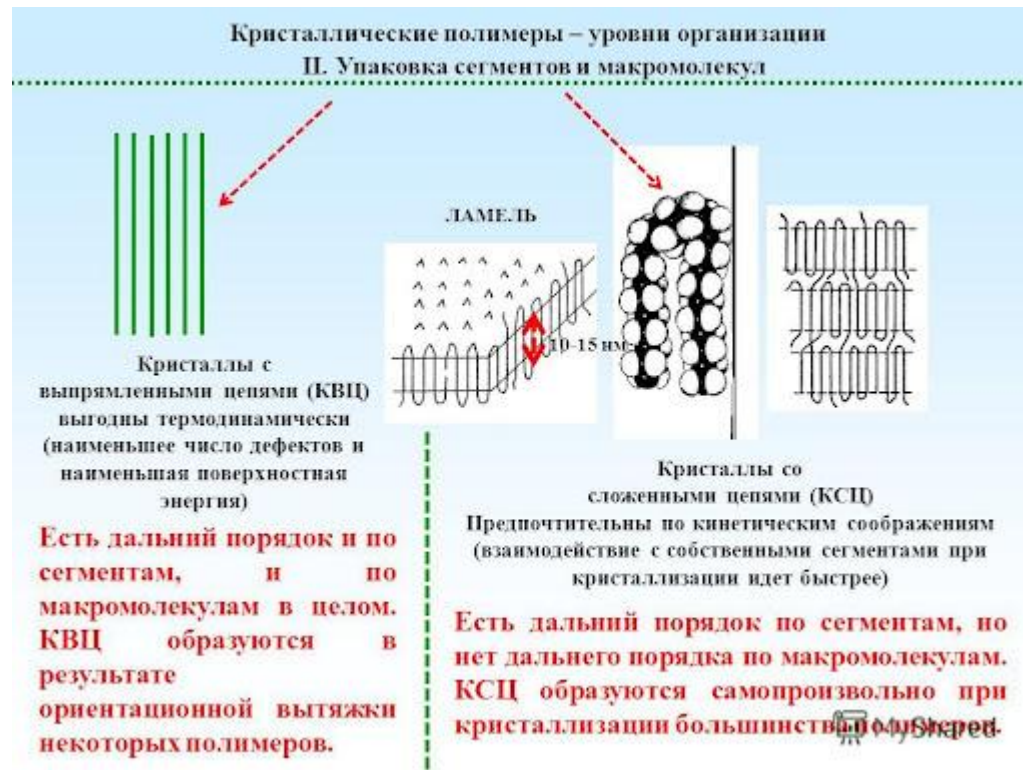
Для повышения эластичности в пластмассы вводят *пластификаторы*. В качестве пластификаторов используют сложные эфиры карбоновых кислот или фосфорной кислоты. Добавлением в нитрат целлюлозы камфоры, играющей роль пластификатора, получают целлулоид — один первых пластиков, который широко использовался для изготовления игрушек, расчёсок, линеек, оправ для очков, фотоплёнки и др. изделий.

Для уменьшения горючести в некоторые пластмассы вводят специальные добавки — *антипирены*, некоторые из которых токсичны.

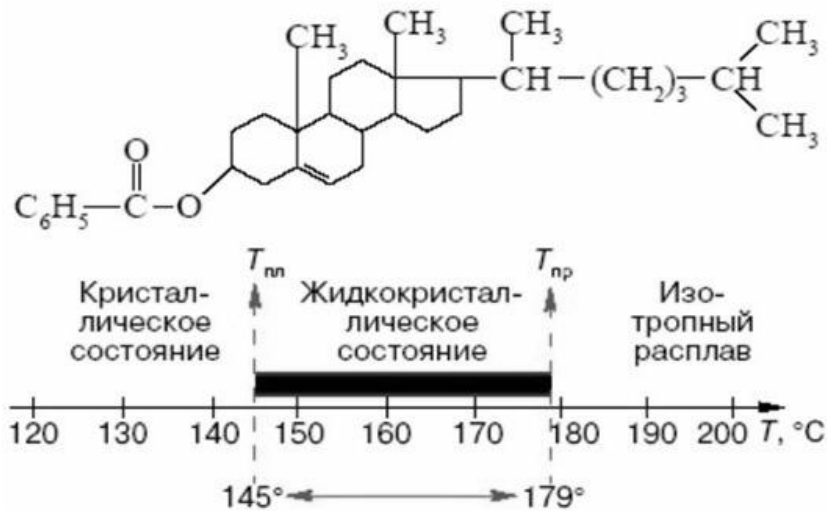
Для продления срока службы изделия в пластмассу добавляют *стабилизаторы*. Некоторые стабилизаторы (фенолы, амины) токсичны

Кристаллические полимеры по физико-механическим свойствам отличаются от аморфного полимера.

Кристаллические высокомолекулярные соединения обладают очень высокими прочностными характеристиками, имеют высокую износостойкость и низкий коэффициент поверхностного трения, высокие оптические характеристики. Их можно применять при температурах, близких к их температурам плавления. Основным недостатком кристаллических материалов является хрупкость. Кристаллические полимеры, например полиамиды, полиэтилен, полипропилен, полиэферы, используют в тепловой энергетике и ракетно-космической технике



Жидкие кристаллы



Жидкие кристаллы открыл в 1888 году австрийский ботаник Ф. Рейнитцер. Он обратил внимание, что у кристаллов холестерилбензоата и холестерилацетата было две точки плавления и, соответственно, два разных жидких состояния — мутное и прозрачное

Первое ЖК-соединение — холестерилбензоат и диаграмма, показывающая температурную область существования ЖК-фазы

В мутную, сильно светорассеивающую жидкость кристаллическое вещество превращалось только при температуре плавления не ниже $145,5^\circ\text{C}$. При нагревании до $178,5^\circ\text{C}$ жидкость в оптическом отношении ведет себя как обычная вода, то есть просветляется

Жидкие кристаллы

Жидкие кристаллы — это вещества, обладающие одновременно свойствами жидкостей и кристаллов.

По своим **механическим свойствам** они напоминают жидкости, то есть могут течь и принимать форму сосуда, в котором находятся; при этом их вязкость колеблется от консистенции жидкого клея до твердого студня.

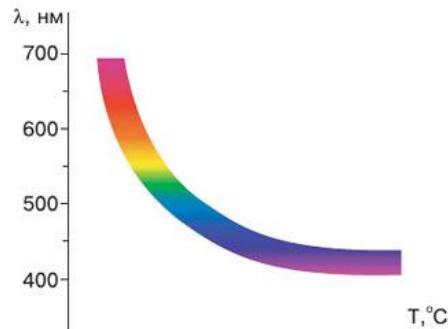
А основные **физические свойства** жидких кристаллов (оптические, электрические, магнитные и др.), как и у твердых кристаллических веществ, зависят от направления, в котором производится их измерение. Иными словами, они обладают анизотропией свойств. Именно анизотропия в сочетании с высокой подвижностью молекул (она проявляется под действием тепла, электромагнитных полей и механических воздействий) — основные свойства жидких кристаллов.

Жидкие кристаллы

Применение жидких кристаллов

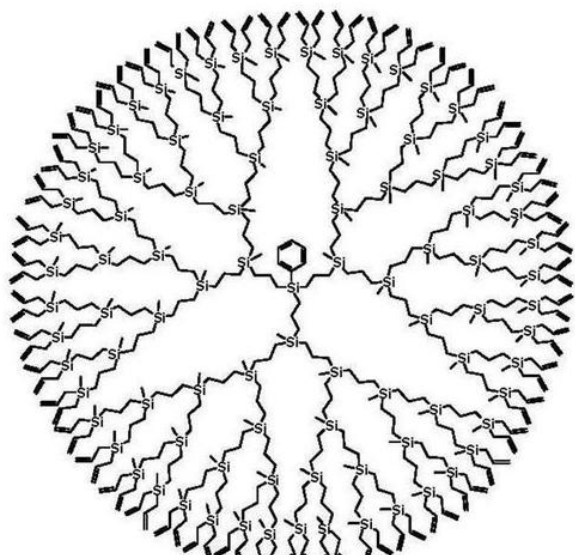
жидкокристаллические дисплеи. Иногда они называются LCD-дисплеи, что есть сокращением английского «liquid crystal display». В век гаджетов такие дисплеи присутствуют практически в любом электронном устройстве: телевизоры, мониторы компьютеров, цифровые фотоаппараты, навигаторы, калькуляторы, электронные книги, планшеты, телефоны, электронные часы, плееры и др.

Термография позволяет получить тепловое изображение объекта, в результате регистрации инфракрасного излучения – тепла. Инфракрасные приборы ночного зрения используются пожарными, в случае задымления помещения, с целью обнаружения пострадавших в пожаре. Также они нашли применение у служб безопасности и военных служб.



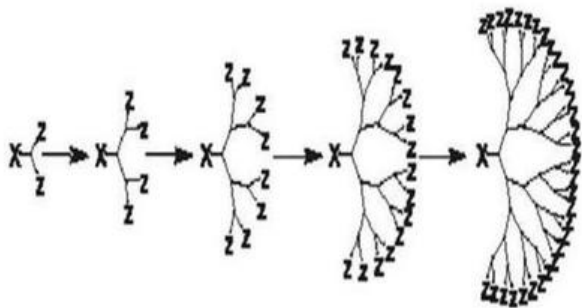
Дендримеры

В 1984 г. независимо друг от друга Д. А. Томалиа (D.A. Tomalia) и Г.Р. Ньюком (G.R.Newkome) синтезировали соединение поли(амидоамин).

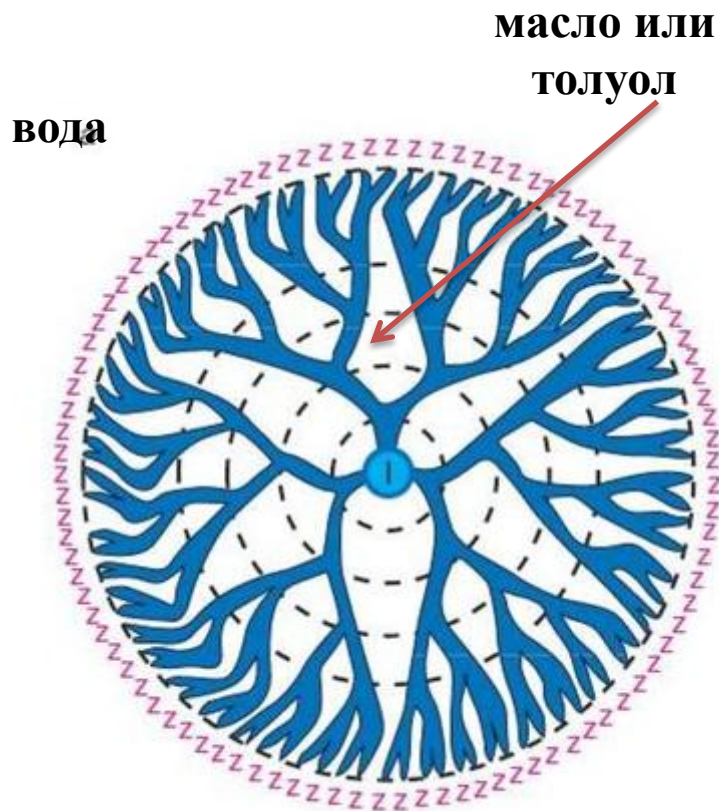


Д.А. Томалиа (D.A. Tomalia) назвал дендримерами от греческого слова dendron, что означает дерево, а Г.Р. Ньюком назвал их арборолами, от английского arboreal – похожий на дерево. Термин «дендример» был впервые применен на Первой Международной конференции по полимерам в Японии в 1984 г.

Советском Союзе первые дендримеры были синтезированы А.М. Музафаровым и Е.А. Ребровым в 1989 г.. Это были кремнийорганические дендримеры.



дендримеры отличаются от цепных высокомолекулярных соединений. Эти полимеры являются сверхразветвленными и каскадными.



Дендримеры – регулярно разветвленные макромолекулы. Дендримеры высоких генераций имеют плотный поверхностный слой, поэтому они могут образовывать новый вид прочных топологических зацеплений между отдельными молекулами. Данное свойство можно использовать для получения эмульсий.

прямая эмульсия, состоящие из воды – дисперсионная среда и толуола или масла – дисперсная фаза.

Для предотвращения коалесценции капель органической фазы использовали карбосилановые дендримеры с триэтиленоксидной оболочкой шестой генерации. Образовывались частицы размером со средним размером 70 нм (толуол/ вода) и 150 нм (масло/ вода).

Растворы полимеров

Истинные растворы	Коллоидные растворы
<p>образуется однофазная система, в которой отсутствует поверхность раздела фаз.</p> <p>В истинном растворе (если он не бесконечно разбавлен) результате взаимодействия молекул растворенного вещества друг с другом образуются ассоциаты, обратимо разрушающиеся под влиянием теплового движения.</p>	<p>Свойства и структура коллоидных систем, как правило, зависят от способа их приготовления.</p> <p>В коллоидных системах всегда идут процессы агрегирования, они являются агрегативно неустойчивыми, в результате чего распадаются на две фазы</p> <p>Коллоидные свойства полимерных систем определяются агрегацией макромолекул и явлениями, связанными с возникновением границы раздела и взаимодействиями на ней.</p>
<p>натуральный каучук самопроизвольно растворяется в алифатических углеводородах, полистирол – в бензоле, при этом образуются истинные растворы.</p>	<p>Натуральный каучук, полистирол не могут самопроизвольно растворяться в воде или метаноле – в этих жидкостях они образуют коллоидные системы.</p>

растворы полимеров молекулярного типа

- Равновесные процессы в растворах ВМС устанавливаются медленно.
- Процессу растворения ВМС, как правило, предшествует процесс набухания.
- Растворы полимеров не подчиняются законам идеальных растворов, т.е. законам Рауля и Вант-Гоффа.
- При течении растворов полимеров возникает анизотропия свойств (неодинаковые физические свойства раствора в разных направлениях) за счет ориентации молекул в направлении течения.
- Высокая вязкость растворов ВМС.
- Молекулы полимеров, благодаря большим размерам, проявляют склонность к ассоциации в растворах. Время жизни ассоциатов полимеров более длительное, чем ассоциатов низкомолекулярных веществ.

Термодинамика растворения ВМС

образование растворов ВМС сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса.

уменьшению свободной энергии способствуют:

- ❑ $\Delta H < 0$ (уменьшение энтальпийного фактора)
- ❑ $\Delta S > 0$ (увеличение энтропийного фактора).

Энтальпийный фактор:

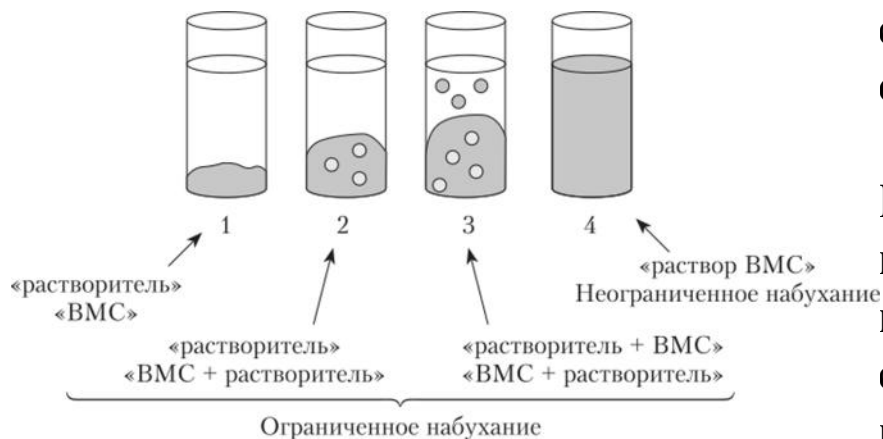
Растворение полярного полимера в полярном растворителе (неполярного – в неполярном) вследствие гидратации (сольватации) макромолекул полимера.

Энтропийный фактор:

в растворе число возможных конформаций гибких макромолекул гораздо больше, чем в твердом полимере, то растворение полимера сопровождается значительным увеличением энтропии

Набухание и растворение ВМС

Истинные растворы полимеров имеют специфические особенности, отличающие их от растворов низкомолекулярных веществ и обусловленные огромной разницей в размерах молекул полимера и растворителя. К этим особенностям относятся явление набухания, высокая вязкость даже разбавленных растворов, ряд отклонений от классических законов и уравнений термодинамики.



Набухание – это процесс поглощения или сорбции низкомолекулярных жидкостей (или их паров) полимером, сопровождающийся увеличением его массы, объема и изменением структуры.

При набухании молекулы низкомолекулярной жидкости проникают между элементами надмолекулярной структуры полимера, вызывая межструктурное набухание, или внутрь структур, раздвигая макромолекулы, – внутрискруктурное набухание.

Между молекулами полимера и диффундирующего в него растворителя происходит взаимодействие, которое называется **сольватацией**. Проникновение растворителя в полимер быстрее всего происходит в областях с наиболее рыхлой упаковкой макромолекул по **механизму капиллярного всасывания**.

Одновременно с относительно быстрым заполнением пор, пустот, каналов идет более **медленная диффузия** растворителя в надмолекулярные образования.

Механизм набухания

- Первая стадия – за счет сольватации полярных групп ВМС молекулами растворителя (поглощение 20-50% растворителя от массы полимера)
- Вторая стадия – за счет осмотического всасывания растворителя, которое возникает благодаря односторонней диффузии растворителя в полимер

Сшитые полимеры, обладающие способностью поглощать большое количество воды (масса поглощенной жидкости может быть в $100 \div 5000$ раз больше массы самого материала), называются **гидрогелями или супервлагоабсорбентами**.

Ограниченное и неограниченное набухание.

Ограниченное набухание	Неограниченное набухание
процесс взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, не сопровождающийся растворением.	набухание, <i>самопроизвольно</i> переходящее в растворение. Оно аналогично неограниченному смешению жидкостей, например воды и этилового спирта
наблюдается при невысоком термодинамическом сродстве полимера и растворителя	вокруг набухающего образца полимера образуется слой раствора полимера
характерно для полимеров, макромолекулы которых соединены прочными поперечными связями в пространственную сетку: набухание целлюлозы в воде, желатина в холодной воде, вулканизованного каучука в бензоле	характерно для линейных аморфных полимеров с невысокой степенью полимеризации, сольватированные макромолекулы которых легко и быстро могут переходить в раствор: набухание желатины в воде, каучука в бензоле, нитроцеллюлозы в ацетоне



Желирующие вещества бывают животного происхождения (желатин), и растительного (пектин и агар агар)

ЖЕЛАТИН - даёт более плотную и крепкую текстуру, слегка скользкую. У желатинов есть показатель «сила желатина» - измеряется в блюмах, . Желатин изготавливают из сухожилий и костей животных с помощью длительного кипячения. В результате выделяется глютин, который и обладает студнеобразующим свойством.

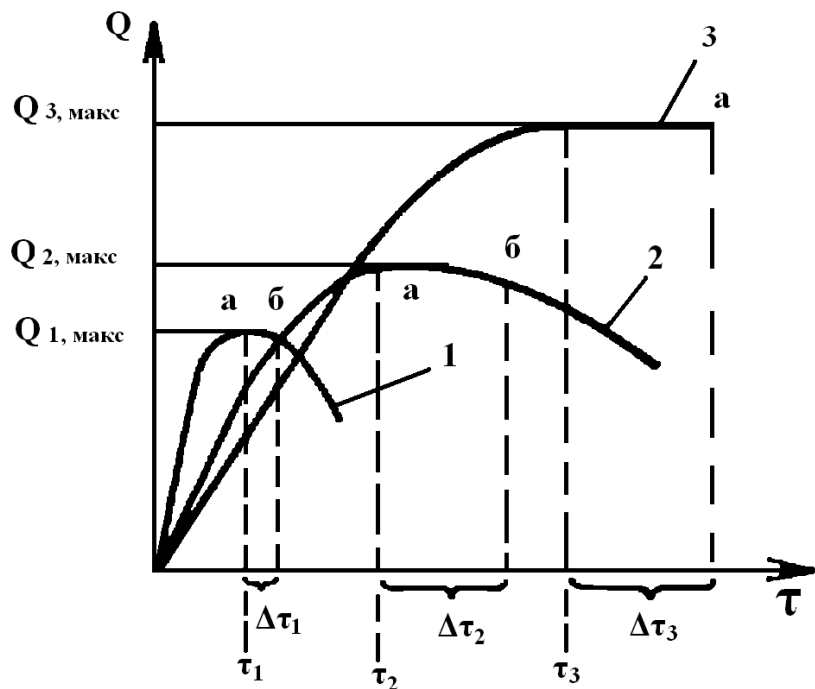
ПЕКТИН - даёт текстуру более нежную. Используется в зефире и мармеладах. Иногда в конфи в комбинации с агар-агаром, если в используемой ягоде/фрукте мало натурального пектина

Пектин бывает яблочный, цитрусовый и NH - термообратимый

Для того, чтобы заработал пектин нужен сахар и кислота

АГАР-АГАР - самый сильный желирующий компонент, он термообратимый (можно снова нагреть). Агар получают из бурых и красных водорослей, используя метод экстрагирования. Он представляет собой смесь агаропектина и полисахаридов агарозы.

Кинетика неограниченного набухания полимеров



- 1 – неограниченно набухающие или с невысокой молекулярной массой;
- 2 – с высокой молекулярной массой или разветвленные;
- 3 – ограничено набухающие с высокой молекулярной массой и сильным межмолекулярным взаимодействием

Точка а - скорость растворения становится равной скорости набухания и некоторое время степень набухания не изменяется.

Точка б - скорость растворения начинает превышать скорость набухания, и масса образцов уменьшается.

Между точками a и b образцы имеют максимальную степень набухания $Q_{\text{макс}}$ в течение времени $\Delta\tau$.

Вывод

чем ниже молекулярная масса, меньше разветвленность макромолекул и межмолекулярное взаимодействие и выше термодинамическое сродство между полимером и растворителем – тем меньше $Q_{\text{макс}}$ и $\Delta\tau$.

Основные характеристики набухания

Процесс набухания характеризуют несколькими показателями: степенью набухания, скоростью, кинетикой набухания, контракцией, давлением набухания и др.

Степень набухания характеризует увеличение массы (Q_m) полимера в результате набухания его в определенных условиях (форма и размеры образца, продолжительность, температура и др.).

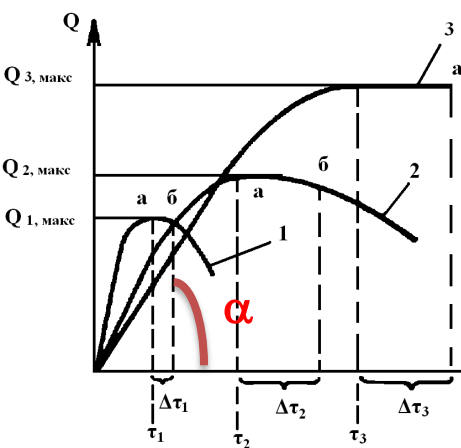
$$Q = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100\%$$

где m_t и m_0 – масса стандартного образца полимера после и до набухания.

Скорость набухания

$$V_m = \frac{m_2 - m_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta m}{\Delta \tau}$$

где m_2, m_1 – масса образца в моменты времени τ_1 и τ_2 .



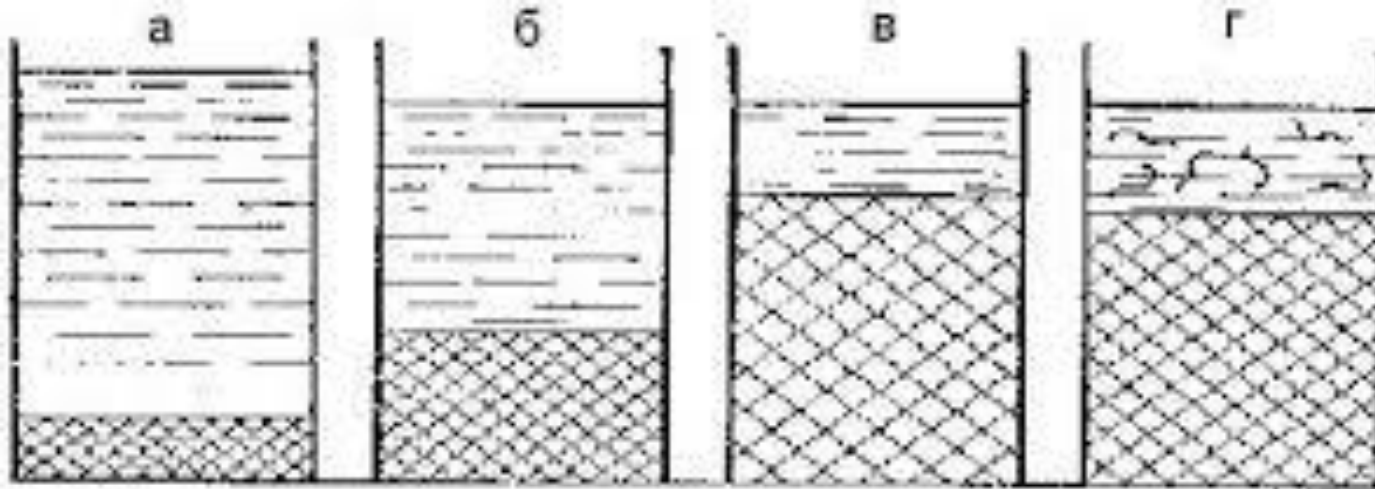
Скорость набухания может также характеризоваться **углом наклона (α)** кривой зависимости степени набухания от времени к оси абсцисс: чем больше α , тем выше скорость.

$$\frac{dQ}{d\tau} = K(Q_m - Q), \quad K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{Q_m}{Q_m - Q}$$

где Q – количество жидкости, поглощенной одним граммом набухающего вещества за время τ ; Q_m – максимальное количество поглощенной жидкости (предельное набухание).

Константа K , характеризующая способность вещества к набуханию

На начальной стадии система состоит из двух компонентов: полимера и низкомолекулярной жидкости. Переход характеризуется интенсивным проникновением молекул низкомолекулярной жидкости в структуру полимера и сольватацией полимерной цепи, сопровождающийся выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Изменение энтропии по сравнению с энтальпийным фактором незначительно. При этом объем полимера возрастает, но общий объем системы полимер-растворитель уменьшается. Это явление называется *контракцией*, а выделение теплоты говорит о физико-химической природе процесса.



Стадии ограниченного набухания

а – система полимер – растворитель до набухания;

б - первая стадия набухания; в – вторая стадия набухания;

г - вторая стадия набухания с частичным растворением полимера

Ограниченное набухание заканчивается на стадии б или в образованием **студня**.

Набухание и, следовательно, растворение ВМС зависят от

- Природы растворителя и природы полимера
- Строения макромолекул полимера
- Температуры
- Присутствия электролитов
- рН среды (для полиэлектролитов).

❑ Влияние природы растворителя на растворимость ВМС

- ❑ Неполярные полимеры хорошо набухают (растворяются) в неполярных растворителях (каучук в бензоле или бензине) и не набухают в полярных.
- ❑ Полярные полимеры лучше набухают (растворяются) в полярных жидкостях (белок в воде) и не набухают в неполярных.

□ Влияние строения макромолекул полимера на растворимость ВМС

Полимеры с длинными жесткими цепями и большим количеством полярных групп хорошо набухают, но не растворяются даже в соответствующем растворителе (целлюлоза в воде).

Если полимер растворяется в жидкости не достаточно хорошо, то образуется студень.

□ Влияние температуры на растворимость ВМС

Скорость набухания с повышением температуры растет, а степень предельного набухания уменьшается, если процесс набухания сопровождается выделением тепла.


В холодной воде желатина набухает ограниченно, то с повышением температуры – неограничено, т.е. растворяется. При охлаждении полученного раствора снова образуется студень.

□ Действие ионов электролитов на растворимость полярных ВМС

Действие ионов электролитов на набухание полярного ВМС связано с их способностью к гидратации. Поскольку анионы гидратируются больше, чем катионы, то последние влияют на набухание этих полимеров незначительно.

лиотропный ряд, или ряд Гофмейстера (при одном и том же катионе):




способности уменьшать набухание полимера

Ионы CNS^- усиливают набухание вследствие того, что слабо гидратируясь, они хорошо адсорбируются на макромолекулах ВМС. А ионы процесс набухания тормозят, так как сульфат – ионы сильнее всех анионов этого ряда гидратируются, уменьшая этим количество “свободной” (не связанной в гидратные оболочки) воды.

□ Влияние рН среды на растворимость полярных ВМС

Влияние рН среды на набухание хорошо изучено для белков и целлюлозы: минимум набухания лежит в области **изоэлектрической точки** (например, для желатины при рН=4,7), по ту и другую сторону, от которой степень набухания возрастает и, достигнув максимумов, вновь начинает уменьшаться.

Такое влияние рН на набухание связано с тем, что в изоэлектрической точке заряд макромолекул белков минимален, а вместе с этим минимальна и степень гидратации белковых ионов

Примером влияния рН на набухание является отек ткани человека, вызванный пчелиным или муравьиным ядом, имеющим кислую реакцию

Набухание играет важную **биологическую роль**:

1. Набухание белков пищи при кулинарной обработке и в процессе пищеварения.
2. Набухание – один их элементов сокращения мышц.
3. Набухание наблюдается при образовании отеков, опухолей.
4. Употребление в пищу недоваренных бобовых может привести к их набуханию в ЖКТ и возникновению давления набухания на стенки кишечника.
5. Первой фазой прорастания зерен является их набухание.
6. Рост и развитие живых организмов.

Набухание происходит при

Регенерации тканей
Образовании отёков
Воспалении
Проникновении кислых
жидкостей в ткани
Ожоге крапивой
Укусах насекомых



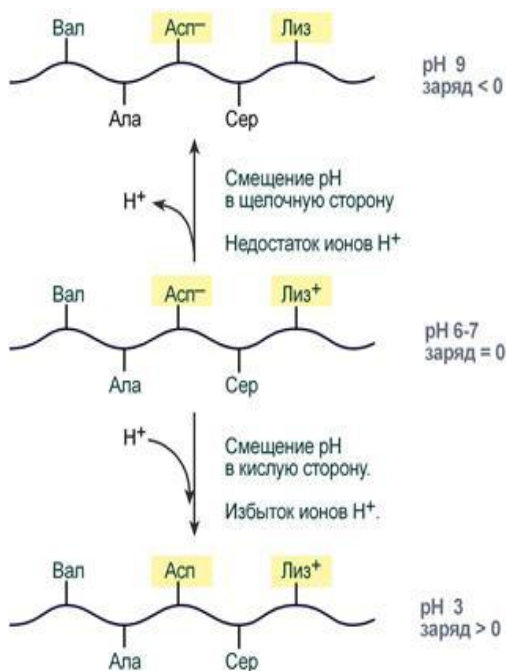
Это происходит вследствие изменения кислотности тканей.

изоэлектрическая точка



R — боковые радикалы соответствующих нейтральных аминокислот.

$$pI = \text{ИЭТ} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$



Изоэлектрическая точка (ИЭТ) — значение рН (рI), при котором амфолит находится в изоэлектрическом состоянии, то есть при котором концентрация биполярных ионов максимальна, а концентрации катионной и анионной форм минимальны и равны друг другу.

Большинство природных белков содержит в пептидной цепи значительные количества остатков дикарбоновых аминокислот (аспарагиновой, глутаминовой). Такие белки называются **кислотными** (их ИЭТ лежит в области $pH < 7$). Для ее достижения раствор белка нужно подкислить строго определенным количеством сильной кислоты, чтобы подавить диссоциацию части карбоксильных групп.

Нейтральные белки содержат в своих макромолекулах приблизительно равное количество кислотных и основных групп и переходят в изоэлектрическое состояние непосредственно в процессе своего растворения (без добавления сильной кислоты или щелочи). Для них pH ИЭТ ≈ 7 .

В молекулах **основных белков** *NH_2 -групп содержится больше, чем* кислотных. Для перевода их в изоэлектрическое состояние раствор нужно подщелочить, чтобы депротонировать избыточные основные группы. Соответственно для них pH ИЭТ > 7 .

определение изоэлектрической точки

1) по электрофоретической подвижности:

исследуемый белок подвергают электрофорезу в буферных растворах с разным значением рН; в буфере со значением рН, совпадающим с рН ИЭТ белка, последний электронейтрален и не перемещается в электрическом поле;

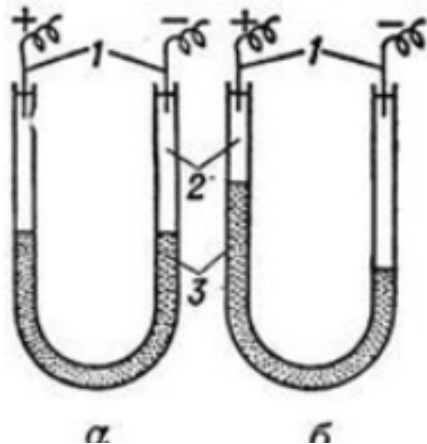


Схема свободного (фронтального) электрофореза. Положение границ раздела: а — до опыта; б — после опыта. 1 — электроды; 2 — растворитель; 3 — раствор белка

2) по степени коагуляции:

в пробирки наливают буферные растворы с различным значением рН, в них вносят равные количества исследуемого белка и добавляют спирт; наиболее выраженное помутнение произойдет в пробирке с буфером, рН которого совпадает с рН ИЭТ белка;

определение изоэлектрической точки

3) по скорости желатинирования:

в пробирки наливают буферные смеси с различным значением рН и добавляют концентрированный раствор исследуемого белка, желатинирование которого произойдет быстрее всего в растворе, рН которого наиболее близко к рН ИЭТ белка;

4) по величине набухания:

одинаковые количества сухого белка насыпают в ряд пробирок и приливают равные объемы буферных растворов с различным значением рН. Наименьшее набухание белка окажется в пробирке, где рН среды будет ближе всего к рН ИЭТ белка.



Осмотические свойства растворов ВМС

Осмотическое давление в растворах ВМС в значительной мере зависит от температуры и рН

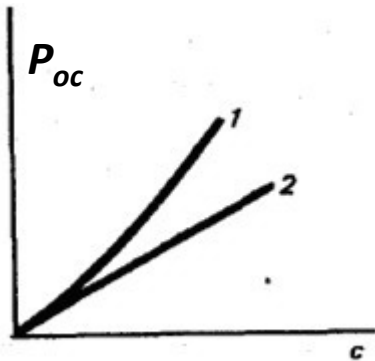
Повышение температуры в растворах ВМС увеличивает осмотическое давление в большей мере

Осмотическое давление растворов полиэлектролитов в ИЭТ самое низкое и увеличивается при смещении рН в обе стороны от нее.

Осмотическое давление растворов полимерных неэлектролитов определяется уравнением **Вант-Гоффа**:

$$P_{oc} = cRT,$$

где c – молярная концентрация раствора



Зависимость осмотического давления P_{oc} от концентрации раствора ВМС: 1 – экспериментальная кривая; 2 – теоретическая кривая в соответствии с уравнением Вант-Гоффа

Уравнение Галлера

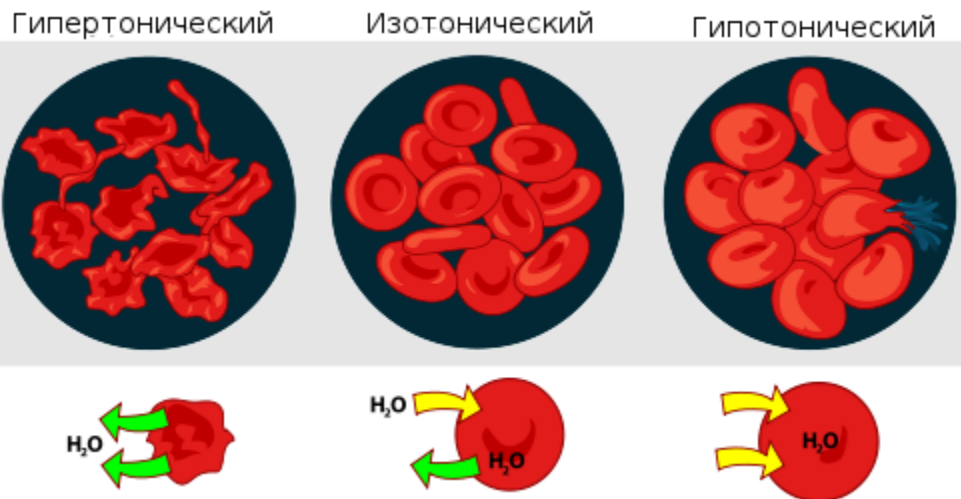
$$P_{oc} = \frac{RT}{M}c + \beta c^2,$$

где c – концентрация раствора ВМС (г/л);
 M – молярная масса ВМС (г/моль); β – коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекулы в растворе.

эффект Гиббса-Доннана

Метод осмометрии является наиболее точным и широко применяемым для определения средней молекулярной массы полимеров-неэлектролитов.

Мембранным равновесием Доннана называют равновесие, устанавливающееся в системе растворов, разделенных мембраной, непроницаемой хотя бы для одного вида присутствующих в системе ионов.



Взаимодействие эритроцитов с растворами в зависимости от их осмотического давления.

Если же подобный раствор находится в замкнутом пространстве, например, в клетке крови, то осмотическое давление может привести к разрыву клеточной мембраны. Именно по этой причине лекарства, предназначенные для введения в кровь, растворяют в изотоническом растворе, содержащем столько хлорида натрия (поваренной соли), сколько нужно, **чтобы уравновесить создаваемое клеточной жидкостью осмотическое давление**. Если бы вводимые лекарственные препараты были изготовлены на воде или очень сильно разбавленном (гипотоническом по отношению к цитоплазме) растворе, осмотическое давление, заставляя воду проникать в клетки крови, приводило бы к их разрыву. Если же ввести в кровь слишком концентрированный раствор хлорида натрия (3-5-10 %, гипертонические растворы), то вода из клеток будет выходить наружу, и они сожмутся.

Структурированные системы

Гели

Хрупкие (не набухающие и необратимые)
получают из гидрофобных золей

коагуляционные
структуры

конденсационно-
кристаллизационные

Студни

Эластичные (обратимые и набухающие)
получают из растворов ВМС и ксерогелей

ограниченно набухают
(желатин, агар-агар)

неограниченно набу-
хают (альбумины, гум-
миарабик)

Хрупкие гели получаются из жестких коллоидных частиц, благодаря чему объем гелей от высушивания или оводнения мало изменяется. Поэтому такие гели называют *ненабухающими*. Сюда следует отнести *коагели* – структуры, образовавшиеся в результате коагуляции золей; осадки в астабилизированных коллоидных системах. К таким системам относят также *лиогели* - системы, получившиеся в результате гелеобразования некоторых гидрозолей, например гидрозолей гидроксида железа, оксида алюминия или ванадия

Застудневание

Часто **явная коагуляция** растворов ВМС происходит в **форме застудневания**. При этом осадка не образуется, а вся система, утрачивая текучесть, переходит в особое промежуточное состояние, называемое гелем или студнем. Иными словами **застудневание – это следствие нарушения агрегативной устойчивости**, приводящее к структурообразованию. Это самопроизвольный изотермический процесс перехода раствора ВМС в структурированную систему.

Понятие **гель и гелеобразование** обычно относят к переходу лиофобных дисперсных систем (золей, суспензий) в вязкодисперсное состояние. Гели являются гетерогенными системами, они двухфазны, как золи и суспензии. Понятиями **студень и студнеобразование (желатинирование)** обозначают переход растворов полимеров к нетекучей эластичной форме.

Студень – *гомогенная* система, состоящая из ВМС и растворителя. При образовании студней между макромолекулами полимера возникают молекулярные силы сцепления, приводящие к образованию пространственного сетчатого каркаса, ячейки которого заполнены жидким раствором или растворителем

Студни преимущественно образуются высокополимерами с гибкими макромолекулами. Благодаря гибкости пространственной сетки студень при высушивании легко деформируется, сжимается, так что можно высушиванием получить совершенно сухой полимер, который сохраняет эластичность. Он снова способен набухать в подходящем растворителе. Процесс обратим, и может быть повторен неоднократно.

Студни в клетках – внешние слои цитоплазмы, а в организме – мозг, кожа, хрящи, глазное яблоко.



Медуза 95-98% вода



Чайный гриб



гели — это двухфазные *гетерогенные* системы, образованные из высокополимеров с жесткими макромолекулами или из лиофобных зольей. Благодаря жесткости частиц и всего каркаса геля его объем при высушивании сокращается. Постепенно растворитель в ячейках заменяется воздухом, после чего остается пористая масса, которая пронизана тончайшими капиллярами и полостями, заполненными воздухом — твердая пена. **После высушивания гели теряют способность вновь образовывать растворы, т.е. являются необратимыми системами.** К гелям относятся различные пористые и ионообменные адсорбенты (силикагель), ультрафильтры, искусственные мембраны.



Факторы устойчивости растворов полимеров

Растворы полимеров в хорошо растворяющих их жидкостях образуются самопроизвольно и термодинамически устойчивы даже в отсутствие сил электростатического расталкивания между макромолекулами (так, белки сохраняют устойчивость в растворах даже в изоэлектрической точке).

Снижение лиофильности полимера возможно за счет удаления сольватных оболочек с помощью добавления десольватирующих агентов – электролитов или нерастворителей (жидкостей, плохо растворяющих данный полимер).

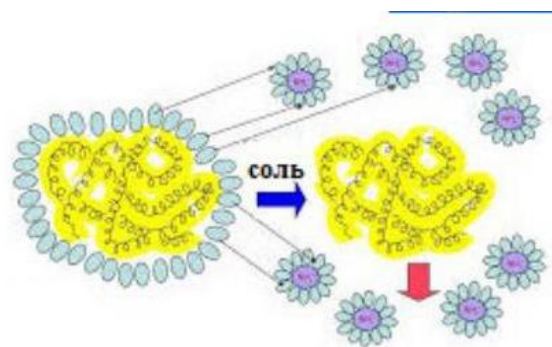
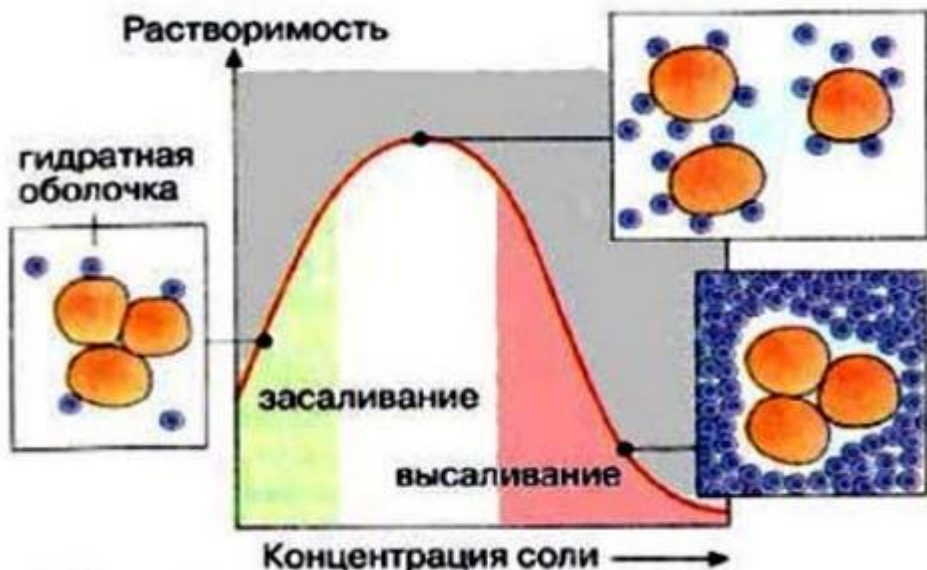
например, белки и полисахариды плохо растворяются в этаноле и ацетоне, а каучук – в ацетоне (по сравнению с бензолом).

коагуляция растворов ВМС

В отличие от золей период скрытой коагуляции растворов ВМС весьма продолжителен, иногда даже вовсе не переходящий в явную форму.

Явная коагуляция растворов ВМС может протекать в форме **высаливания или застудневания**

Высаливание – это выделение в осадок растворенного вещества, вызываемое добавлением к раствору ВМС больших количеств электролитов (чаще солей).

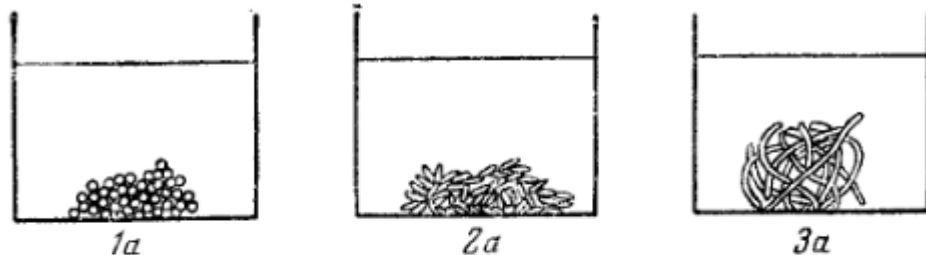


Коагуляция электролитами

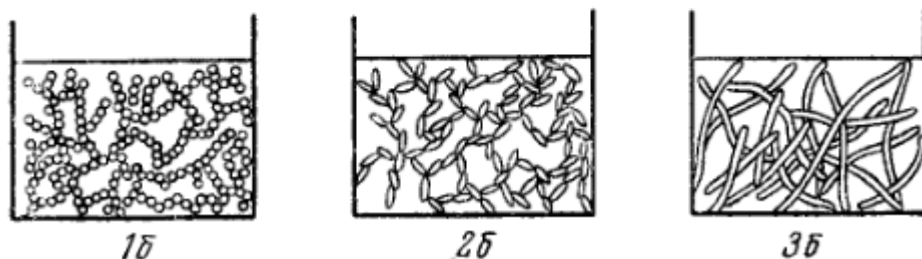
Золи	ВМС
адсорбции ионов электролита приводит к сжатию ДЭС коллоидных частиц при уменьшении агрегативной устойчивости системы	Введение электролитов приводит к уменьшению способности воды растворять полимер ввиду связывания ионами электролита
Необходимо введение небольшого количества электролита	Большое количество электролита
Необратимы процесс, подчинение правилу Шульце-Гарди	обратимый процесс и наблюдается неподчинение правилу Шульце-Гарди.
При коагуляции мицеллы контактируют наиболее тесно, что приводит к образованию осадков, содержащих минимальные количества интермицеллярной жидкости.	При застудневании частицы ВМС объединяются в сетчатые или ячеистые структуры, пустоты в которых заполнены большим количеством растворителя
	на 3–5 порядков больше обычных порогов коагуляции
нарушение агрегативной устойчивости за счет укрупнения частиц и разделения системы на две самостоятельные фазы (жидкую и твердую)	растворитель и дисперсная фаза составляют единое целое

Между процессами застудневания и коагуляции много общего, т.к. оба процесса происходят при добавлении электролита, сопровождаются снижением дзета-потенциала и объединением частиц. Но характер объединения частиц различен.

ЗОЛИ



Студни и гели



образованию единого агрегата – сплошной структурной сетки из частиц ВМС, захватывающей весь объем растворителя.

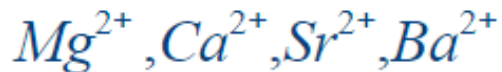
Эта система не расслаивается на 2 фазы и довольно прочна по отношению к механическому воздействию.

Высаливающим действием обладают не только соли, но также все вещества, способные взаимодействовать с растворителем и, тем самым, понижать растворимость ВМС.

Например, ацетон и спирт хорошо высаливают желатину из ее водных растворов так как они легко связываются с водой и, тем самым дегидратируют частицы желатины.

высаливающее действие ионов

Лиотропные ряды катионов



Увеличение *степени гидратации* катиона

Лиотропные ряды анионов

В нейтральной среде выделяют 2 группы анионов:



Увеличение *степени гидратации* аниона



Увеличение *способности к адсорбции*

В нейтральной среде выделяют две группы анионов:

1 группа

анионы, стоящие *левее хлорид-иона*

-хорошо гидратируются

-плохо адсорбируются

-вызывают высаливание белков из нейтральных растворов, лишая белки их гидратной оболочки.

2 группа

анионы, стоящие *правее хлорид-иона*

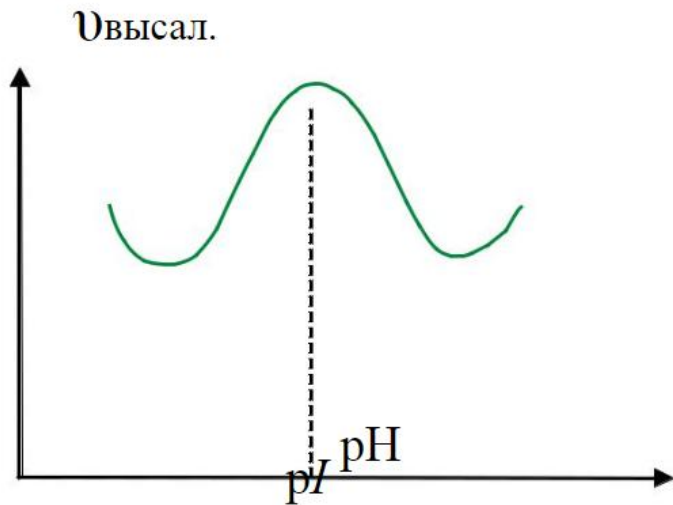
-плохо гидратируются

-хорошо адсорбируются

-увеличивают устойчивость растворов белка, они закрепляются на поверхности белка вместе со своей тонкой гидратной оболочкой, увеличивая заряд белка и собственную гидратную оболочку белка

В сильноокислой и сильнощелочной средах **ЛЮБЫЕ** анионы уменьшают термодинамическую устойчивость водных растворов ВМС

и вызывают высаливание



Высаливание является одним из методов фракционирования высокомолекулярных веществ, поскольку способность этих соединений выделяться из раствора весьма сильно зависит от их химической природы и резко возрастает с увеличением относительной молекулярной массы

Высаливание белков целесообразно проводить при значении pH среды, близком к изоэлектрической точке. При значениях pH больше или меньше ИЭТ возрастает заряд, вследствие чего молекулы растворителя активнее разрыхляют полимерную сетку, увеличивая устойчивость системы.



Свойства гелей

1. Гели, содержащие электролиты, обладают хорошей **электропроводностью**
2. Наблюдается **периодичность** протекания химических реакций в концентрированных гелях
3. **Тиксотро́пия** — способность некоторых гелей **ОБРАТИМО** разжижаться при механическом воздействии и самопроизвольно восстанавливать свои свойства в состоянии покоя.
4. **Синерезис** (это изменение свойств (старение) гелей и студней с течением времени, связанное с потерей ими текучести и сопровождающееся сжатием образца и «выпрессовыванием» растворителя из структуры геля).
5. **Эффект памяти формы** (для концентрированных гелей).

Тиксотропия – одно из доказательств того, что структурообразование в студнях и гелях происходит за счет в основном сил Ван-дер-Ваальса, которые сравнительно легко разрушаются. Полная изотермическая обратимость перехода геля в золь (студень раствор) – это то, что отличает тиксотропию от процессов застудневания и плавления, которые идут неизотермично, т.е. только при изменении температуры. В живых системах тиксотропия наблюдается при сотрясении мозга и последующем его восстановлении.

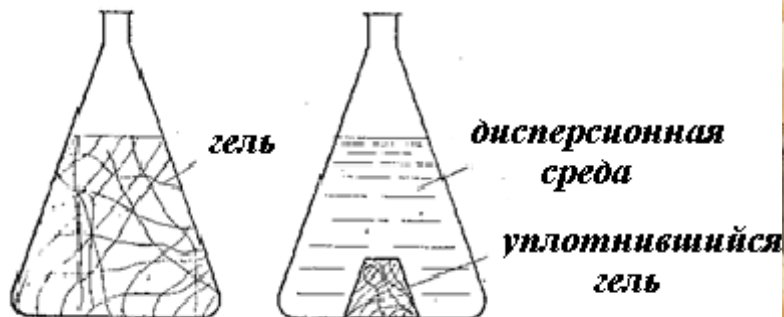
Гель \Leftrightarrow золь

Студень \Leftrightarrow Раствор

Синерезис имеет практическое значение. Это явление происходит, например, при выделении сыворотки из кровяного сгустка, образовавшегося при свертывании крови, или молочной сыворотки из скисшего молока. Расслоение вискозы, черствение хлеба, разжижение киселя, крахмального клейстера, кондитерских изделий (мармелада, желе, джема) – все это примеры синерезиса.

Существует определенная связь синерезиса с проблемой старения. Ткани молодого организма эластичны, содержат больше воды, а с возрастом эластичность и содержание воды в них уменьшаются.

Для гелей синерезис – **процесс необратимый**, для студней повышением температуры можно приостановить синерезис и вернуть студень в исходное состояние.



Явление застудневания родственно коагуляции, и все факторы, обуславливающие коагуляцию, точно так же действуют и при застудневании. От обычной коагуляции он отличается тем, что здесь не образуется осадка частиц коллоида, а вся масса коллоида, связывая растворитель, переходит в своеобразное полужидкое состояние, приобретая при этом некоторые свойства твердых тел.

Для каждого полимера существует *точка гелеобразования*, которая соответствует определенному пороговому значению концентрации раствора данного полимера, ниже которого раствор не переходит в гель. Так, для водного раствора агар-агара (полисахарид) при комнатной температуре она равна 1,2%, а для желатина (белок) – 0,5%.

Большое влияние на процесс застудневания в водных растворах белков имеет *pH растворов*. Чем ближе к ИЭТ (pI), тем легче идет структурообразование в растворе биополимера, так как в макромолекулах белков находятся противоположно заряженные группы, взаимодействующие с такими же группами других макромолекул. Это облегчает образование межмолекулярных связей.

Таблица. Основные параметры, используемые для характеристики коллоидных систем и растворов ВМС

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
Мицелла лиофобной системы	стабилизатор-избыток KI - $\{mAgI \cdot nI^{-} \cdot (n - x)K^{+}\}^{x-} \cdot xK^{+}$	Состоит из микрокристалла дисперсной фазы, окруженного сольватированными ионами стабилизатора
Межфазный потенциал	$\Phi_{мф}$	Потенциал ДЭС на границе раздела между твердой и жидкой фазами в мицелле
Электрокинетический потенциал	ζ -потенциал (дзета-потенциал)	Потенциал на границе скольжения между адсорбционной и диффузионной частями ДЭС мицеллы
Порог коагуляции	$C_{ПК} = \frac{C_{\frac{1}{2}}(эл.) \cdot V_{эл.}}{V_{кол.р.} + V_{эл.}}$ <p>где $C_{\frac{1}{2}}(эл.)$ — исходная концентрация раствора электролита; $V(эл.)$ — объем раствора электролита, добавленного к коллоидному раствору; $V(кол. р.)$ — объем коллоидного раствора</p>	Минимальное количество электролита, вызывающее явную коагуляцию коллоидного раствора
Вязкость раствора	η , [Па · с]	Свойство жидкостей оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой при различных видах деформации
Набухание ВМС	$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} 100\%$ $\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} 100\%$ <p>где m_0 — начальная масса; V_0 — начальный объем образца ВМС; т, V — масса и объем набухшего образца ВМС</p>	Процесс проникновения растворителя в полимерное вещество, сопровождаемый увеличением объема и массы образца, количественно характеризуется степенью набухания (α)
Осмотическое давление растворов ВМС	Уравнение Галлера $P_{осм} = \frac{C \cdot R \cdot T}{M} + \beta \cdot C^2$ <p>где с — массовая концентрация ВМС в растворе (г/л); M — средняя молярная масса ВМС; β — коэффициент, учитывающий гибкость и форму</p>	Экспериментально определенное осмотическое давление для раствора ВМС заданной концентрации