

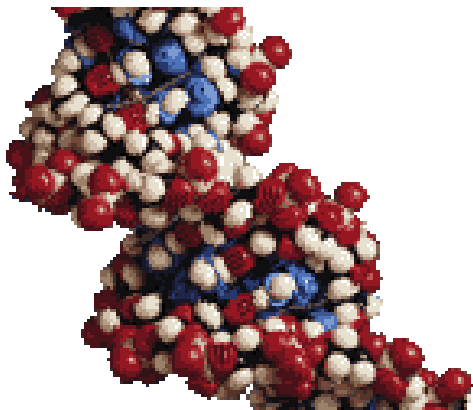
ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

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».

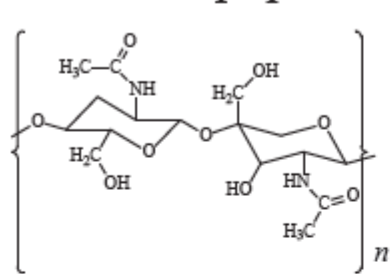
	Этен	Гексен-1	Децен-1	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{200}-\text{CH}_3$
	газ	жидкость	жидкость	твердый
Т кип, °С	-103.7	64	172	>300

Классификация полимеров по происхождению

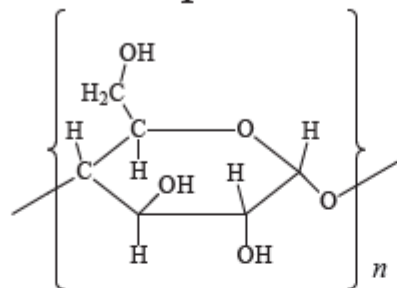
	природные	искусственные	синтетические
получение		Химическая обработка природных полимеров	Синтез из мономеров
пример	Крахмал, целлюлоза, белки, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук	Вискоза, резина, ацетатное волокно	Полиэтилен, полипропилен, полиэтилентере- фталат



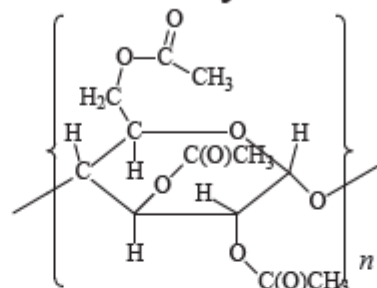
Природные полимеры



Хитин

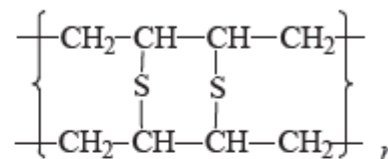


Крахмал



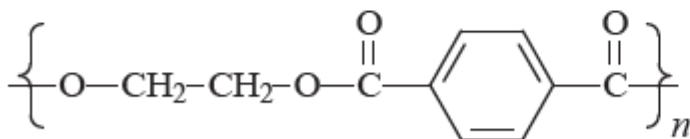
Ацетатное волокно

Искусственные полимеры

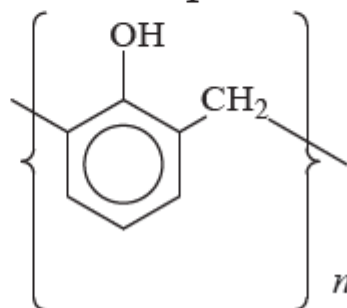


Резина

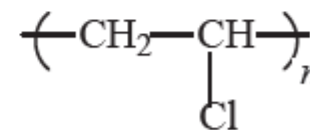
Синтетические полимеры



Лавсан



Новолак, резол

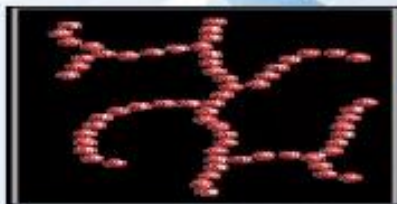


Полихлорвинил (ПВХ)

Биополимеры

основные типы биополимеров

нуклеиновые
кислоты
(ДНК, РНК)



белки
полипептиды



полисахариды
(целлюлоза,
крахмал,
гликоген)

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





Для описания структуры ВМС используются следующие основные понятия:

Макромолекула

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

Мономеры

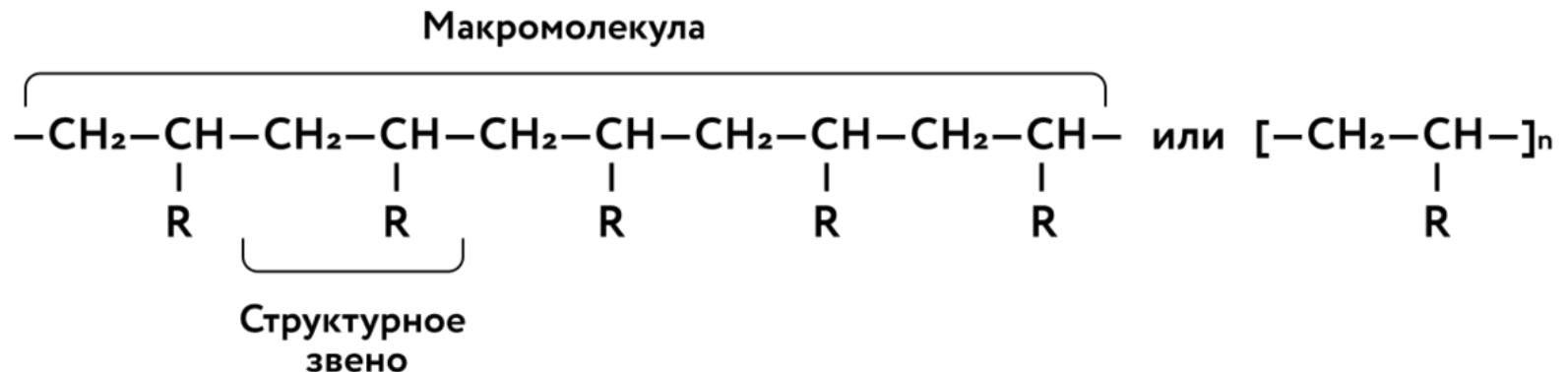
низкомолекулярные соединения, из которых образуются полимеры

Структурное звено

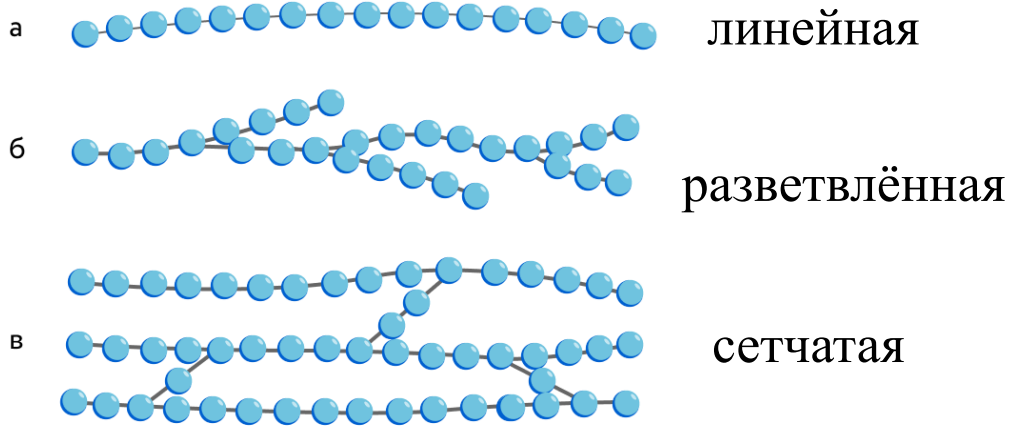
группа атомов, многократно повторяющаяся в цепной макромолекуле.

Степень полимеризации

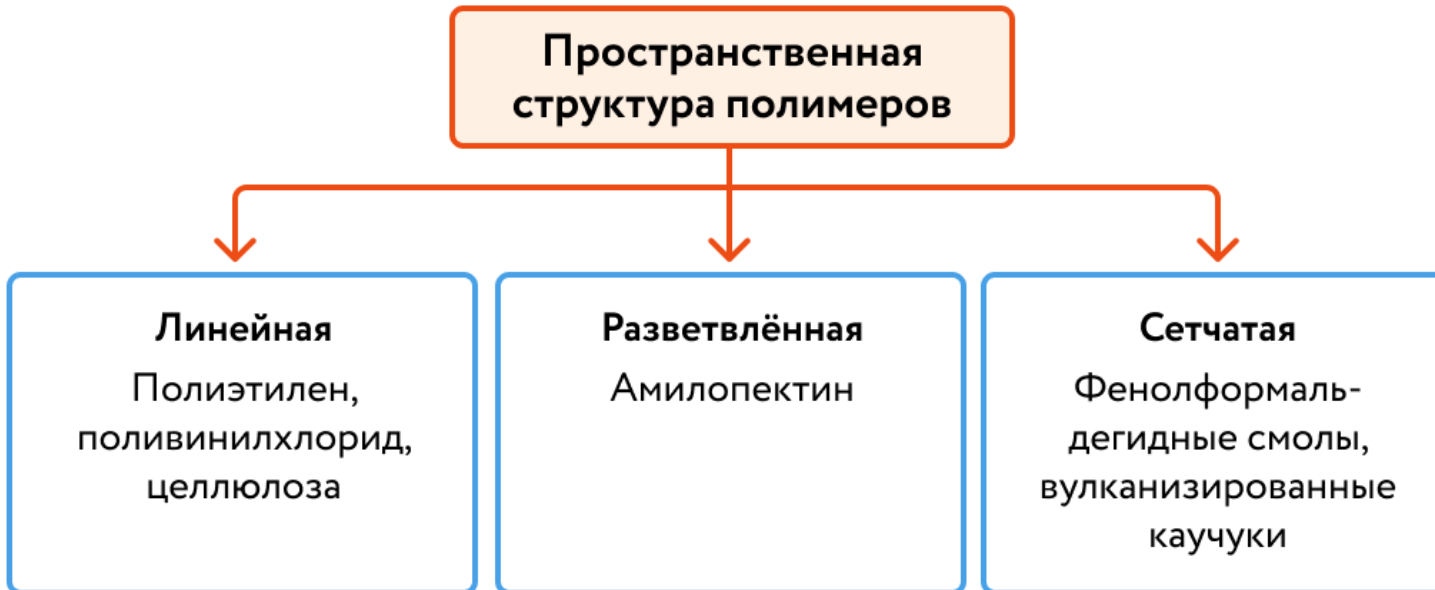
число, показывающее сколько молекул мономера соединилось в макромолекулу.



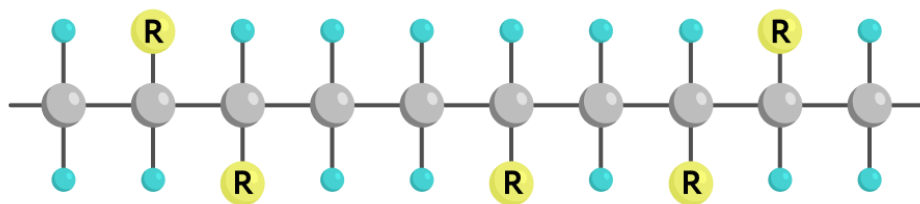
Пространственная структура полимеров



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.

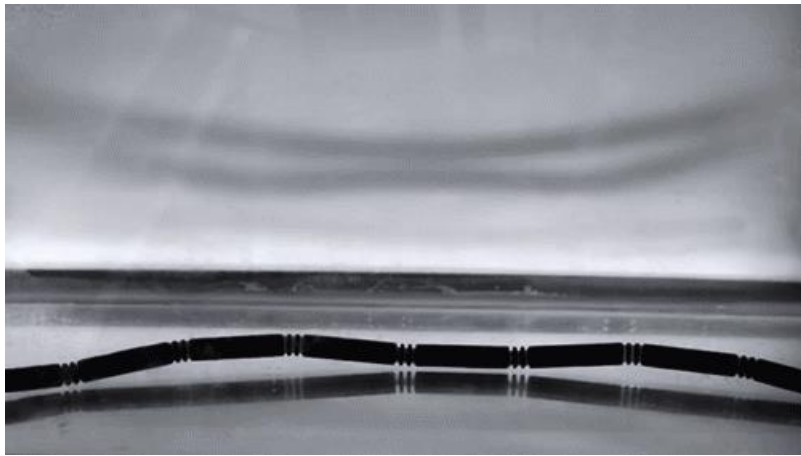
Способы получения полимеров

Полимеризация	Поликонденсация
$n (\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2) \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2-\text{CHR})_m-\text{CH}_3$	$n \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow \text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
<p>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.</p>	<p>процесс образования молекул полимеров за счёт взаимодействия между функциональными группами одинаковых или различных молекул мономеров сопровождающийся выделением побочных низкомолекулярных продуктов (например, воды).</p>
<p>Тефлон, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат (оргстекло), изопреновые каучуки</p>	<p>Капрон, лавсан, фенолформальдегидные смолы</p>

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

Термопластичные полимеры

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

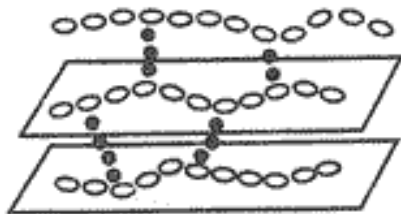


Один из композитных полимеров, изменяет форму при погружении под воду

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.



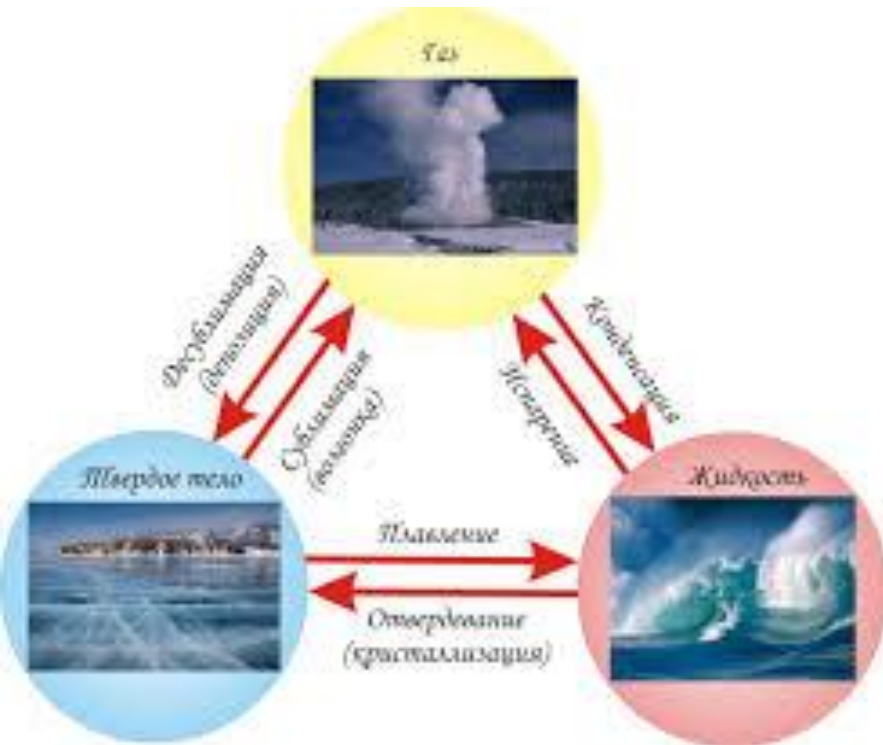
Термореактивные полимеры имеют сетчатую (сшитую) структуру и характеризующуюся наличием прочных ковалентных связей между отдельными макромолекулами. Термореактивные полимеры, в отличие от термопластичных, при нагревании разлагаются. При этом происходит необратимое изменение или даже разрушение их структуры. 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.

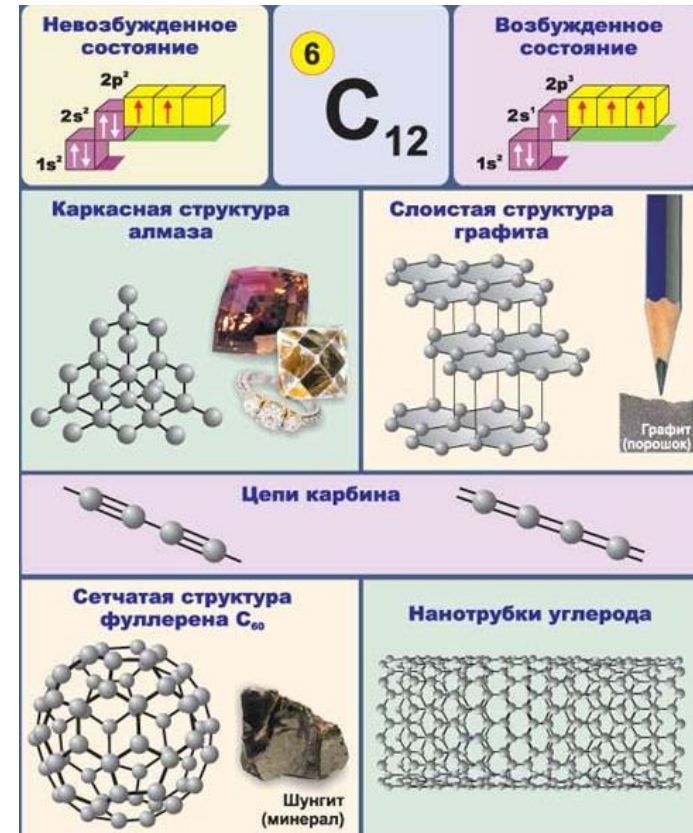
Фазовое и агрегатное состояние вещества.

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 **агрегатных состояния**: кристаллическое, жидкое и газообразное.

В тоже время в агрегатном состоянии вещество может существовать в различных фазовых состояниях.



Например, оксид алюминия в твердом агрегатном состоянии встречается в нескольких фазовых состояниях (модификациях) α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, Θ -Al₂O₃ и др.

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



Для полимеров характерно несколько **фазовых состояний**:

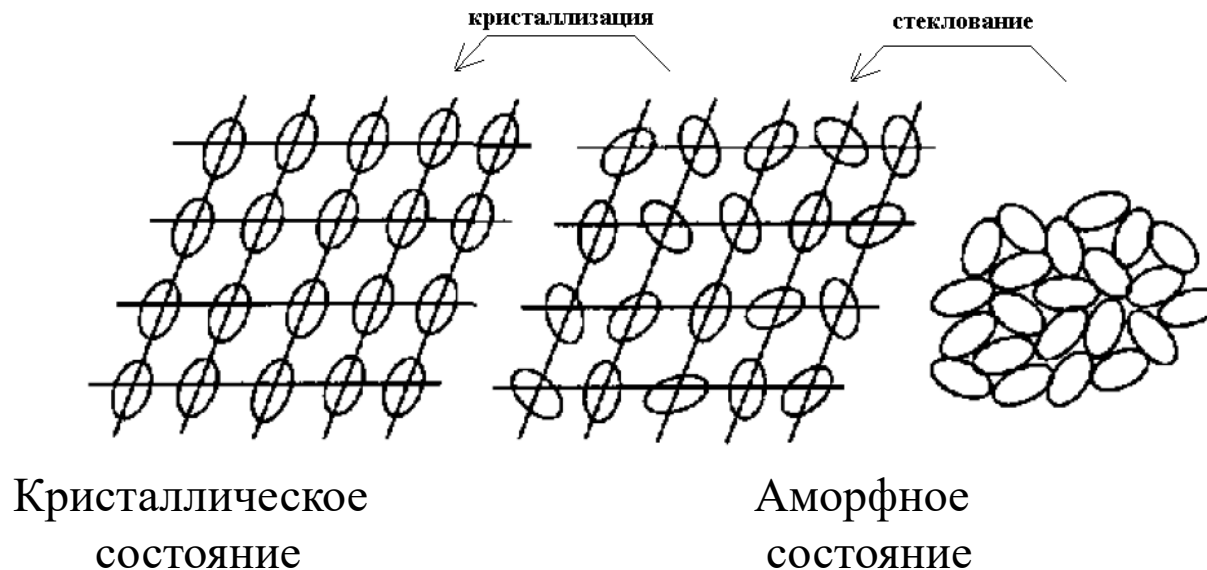
- Аморфное состояние
- Мезофаза (жидко-кристаллическое состояние)
- Кристаллическое состояние

Агрегатные состояния ВМС

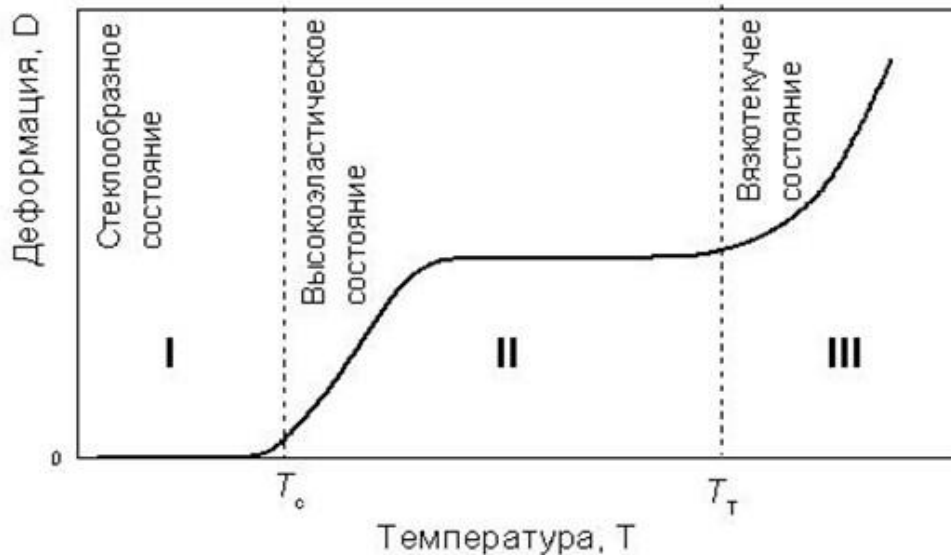
- Твердое
- Жидкое

Физические состояния ВМС

- Стеклообразное (кристаллическом),
- Высокоэластическое
- Вязкотекучее



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

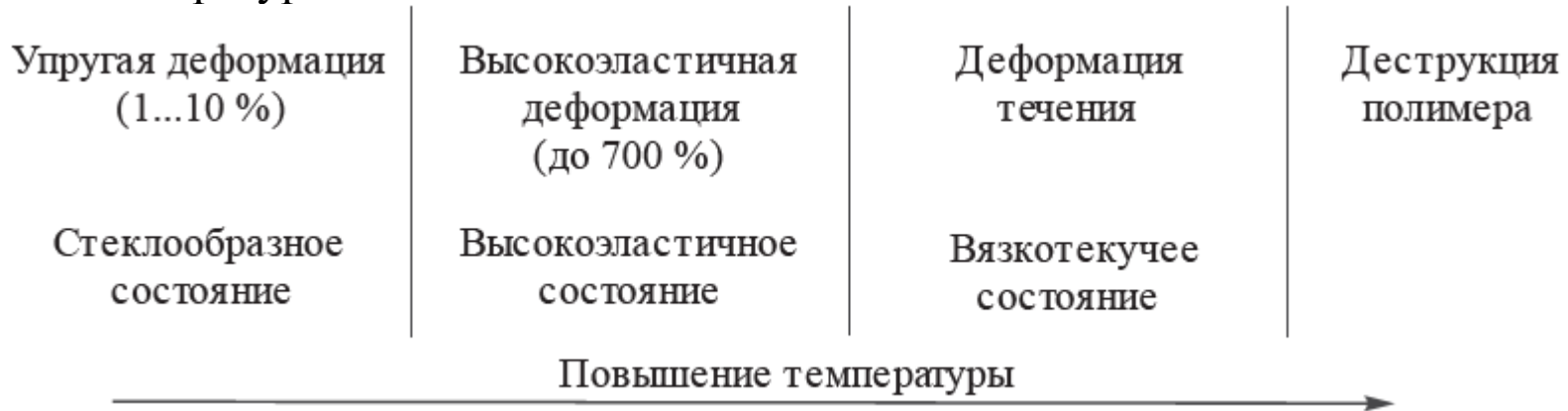


14 Термомеханическая кривая: T_c – температура стеклования; T_t – температура текучести образца; I, II, III – области стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояния

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 физических 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**

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>

Основные характеристики и свойства истинных и коллоидных растворов ВМС

Истинные растворы ВМС	Коллоидные растворы ВМС
Термодинамически устойчивы, высокая седиментационная устойчивость	Термодинамически устойчивы, высокая седиментационная устойчивость
Равновесие устанавливается медленно	Равновесие устанавливается медленно
Оптически активны	Набухание, студнеобразование
	Высаливание и коацервация
	Синезезис
	Тиксотропия

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

РИСУНОК 2. Образование раствора полимера

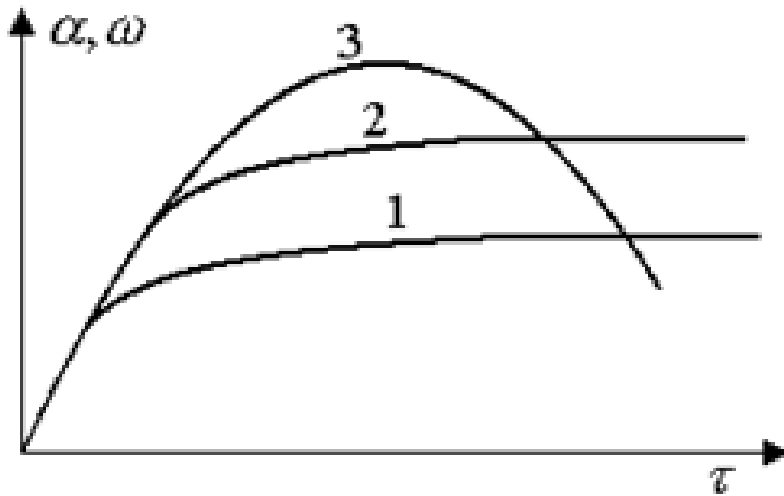


Растворению всегда предшествует набухание

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 ÷ 5000 раз больше массы самого материала), называются **гидрогелями** или **супервлагоабсорбентами**.

Набухание полимеров



Набухание может быть двух видов: ограниченное набухание и неограниченное набухание

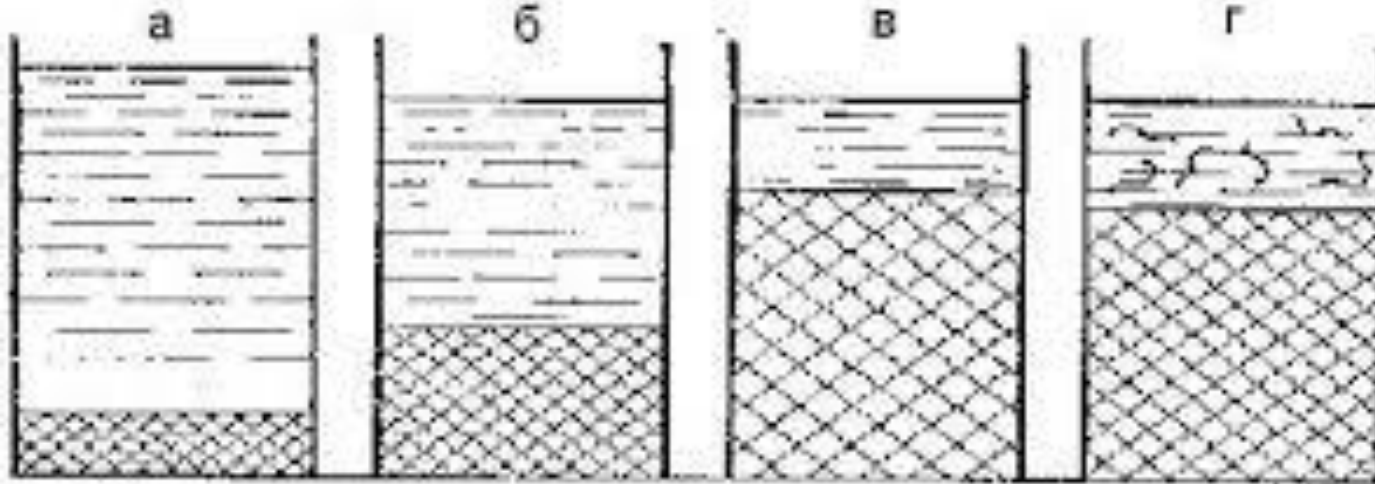
В первом случае количество поглощенной жидкости (α) достигает постоянной предельной величины (например, набухание желатина в воде при комнатной температуре – кривые 1 и 2),

во втором случае – значение α проходит через максимум, после которого полимер постепенно растворяется (например, желатин в горячей воде – кривая 3). В этом случае набухание является начальной стадией растворения.

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, вулканизированного 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

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**.



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. 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.

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.).

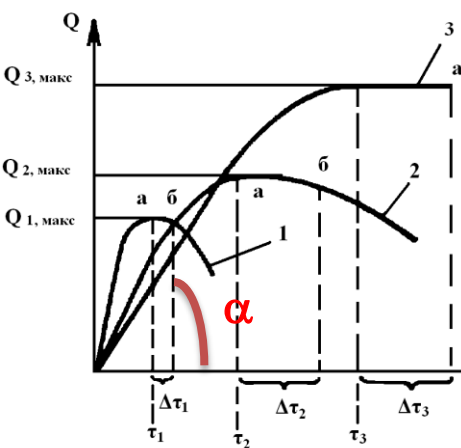
$$Q = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100\%$$

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

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 $\text{pH}=4,7$), 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.

Осмотические свойства растворов ВМС

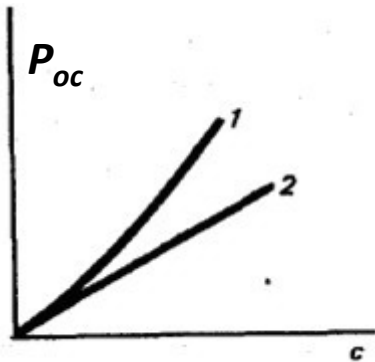
К растворам полимеров закон Вант-Гоффа не приложим. Опыт показал, что осмотическое давление растворов полимеров значительно выше, чем это следует из закона Вант-Гоффа. Объясняется это тем, что макромолекула полимера благодаря гибкости ведет себя в растворе как несколько более мелких макромолекул

С повышением концентрации осмотическое давление растворов ВМС возрастает нелинейно и описывается уравнением

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.



Уравнение Галлера

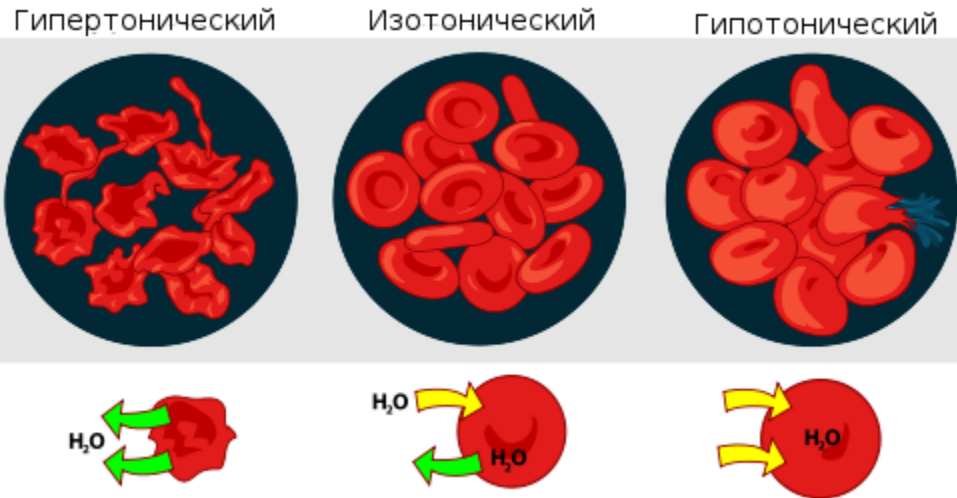
$$P_{ос} = \frac{RT}{M}c + \beta c^2,$$

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

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

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



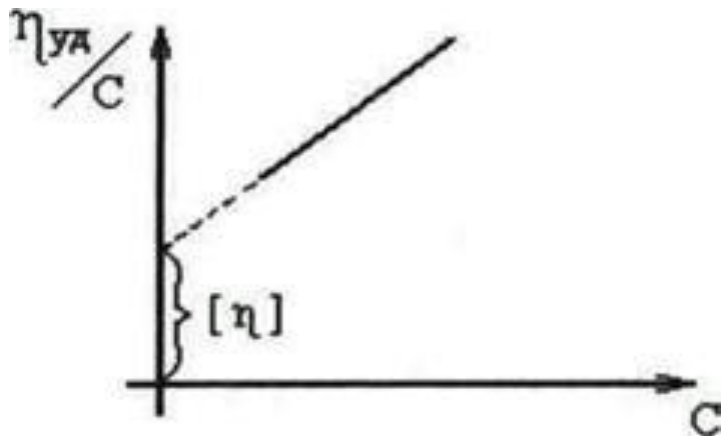
Взаимодействие эритроцитов с растворами в зависимости от их осмотического давления.

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.

Вязкость ВМС

Вязкость растворов, содержащих макромолекулы, обычно выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений и золь тех же концентраций.

Только очень разбавленные растворы ВМС можно считать подчиняющимися законам Ньютона и Пуазейля. Вязкость растворов ВМС не подчиняется также закону Эйнштейна и возрастает при увеличении концентрации. Отклонение вязкости растворов ВМС от законов, которым подчиняется вязкость растворов НМС, следует объяснять особенностями гидродинамики систем, содержащих вытянутые и гибкие макромолекулы и наличием в них ассоциатов и легко разрушаемых структур.



Вязкость растворов полимеров всегда падает с ростом температуры и обычно тем больше, чем выше концентрация раствора

Вязкость ВМС

Длина молекулы, ее форма, степень свернутости – все это сказывается на условиях течения раствора, на его вязкости. Поэтому изучение вязкости дает много сведений о размерах и форме молекул полимера в растворе.

На измерении вязкости основан весьма важный метод определения молярной массы полимеров M . Метод очень удобен в том отношении, что экспериментальная установка очень проста. Молярная масса рассчитывается по уравнению

$$[\eta] = KM^\alpha$$

где $[\eta]$ – так называемая характеристическая вязкость, k – константа, характерная для данного гомологического ряда в определенном растворителе



Вискозиметр
Оствальда

Диффузия и седиментация ВМС

Вследствие большого размера макромолекул растворы ВМС по своей малой диффузионной способности близки к типичным коллоидным системам. Тем не менее, определение коэффициента диффузии широко используется для нахождения молярной массы полимеров, например, белков.

Несмотря на малый коэффициент диффузии, растворы ВМС обладают, как правило, **высокой седиментационной устойчивостью**

Оптические свойства ВМС

Молекулы полимеров нельзя обнаружить в растворах при ультрамикроскопических наблюдениях. Это объясняется тем, что растворы полимеров гомогенны, и линейные макромолекулы приближаются к коллоидным растворам только по длине, а в двух других измерениях соответствуют размерам обычных молекул.

Растворы ВМС способны рассеивать свет, хотя и в меньшей степени, чем типичные дисперсные системы.

Растворы полимеров помимо светорассеяния обнаруживают избирательное поглощение световых лучей. По ультрафиолетовым и инфракрасным спектрам поглощения можно судить о строении молекулы полимера.

Агрегативная устойчивость ВМС

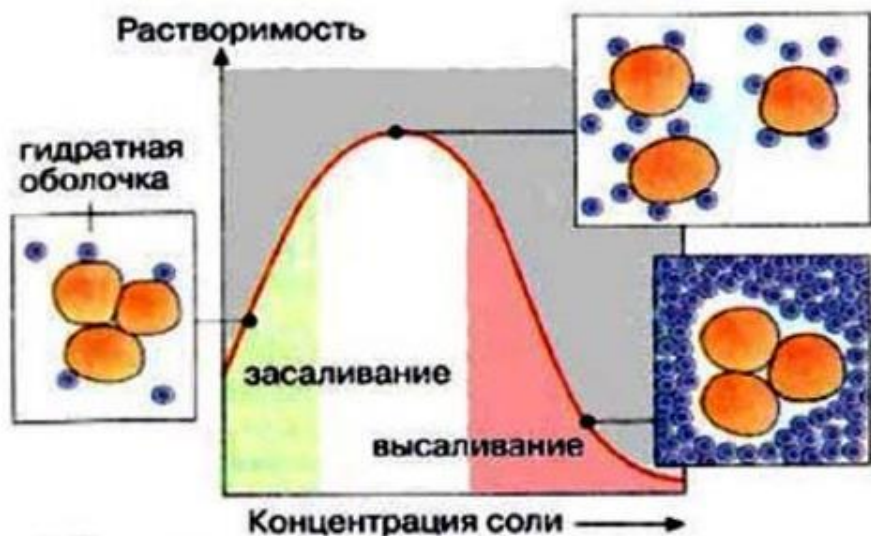
Растворы ВМС, если они находятся в термодинамически равновесном состоянии, агрегативно устойчивы, как и истинные растворы, например, белки и полисахариды плохо растворяются в этаноле и ацетоне, а каучук – в ацетоне (по сравнению с бензолом).

Факторы, влияющие на устойчивость ВМС

- 1. Влияние температуры.** Если температуру раствора понизить ниже критической температуры, наблюдается расслоение раствора на 2 фазы.
- 2. Добавление жидкости в которой полимер не растворяется.** Наблюдается расслоение на две фазы. Так, при добавлении воды к раствору нитроцеллюлозы в ацетоне растворимость полимера в водном растворе резко падает и при определенном содержании воды нитроцеллюлоза осаждается из раствора.
- 3. Влияние pH среды.** Влияние pH среды на устойчивость особенно сильно проявляется у полиэлектролитов ВМС

Агрегативная устойчивость 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).

Сущность понижения растворимости полимеров в присутствии электролитов заключается в том, что вода, которая расходуется на гидратацию ионов соли, не способна участвовать в растворении полимера. Вследствие этого, раствор в отношении ВМС, из-за недостатка растворителя становится пересыщенным, что приводит к выпадению ВМС в осадок.

Агрегативная устойчивость ВМС

Высаливание внешне похоже на коагуляцию. Оба процесса вызываются добавлением электролитов. Их отличия состоят в следующем.

Золи	Растворы ВМС
Причиной коагуляции является сжатие <i>ДЭС</i> и понижение (или полное исчезновение) заряда на поверхности коллоидной частицы.	Причина высаливания - понижение растворимости <i>ВМС</i>
Коагуляция золь обычно необратимый процесс	высаливание - обратимый (выпавшее в результате высаливания в осадок <i>ВМС</i> при добавлении растворителя снова переходит в раствор).
Необходимо введение небольшого количества электролита подчиняется правилу Шульце-Гарди	Выделение из раствора ВМС происходит при добавлении относительно больших количеств электролита, не подчиняется правилу Шульце-Гарди и является обычно обратимым процессом – после удаления из осадка электролита промыванием или диализом ВМС снова способно к растворению

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
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

Высаливание

катионы по мере уменьшения их высаливающего действия могут быть расположены в ряду:



Подобный же ряд для анионов имеет вид:



Расположение ионов в лиотропных рядах связано не с величиной их заряда, как в случае обычной коагуляции, а со степенью их гидратации. Чем больше ион способен связывать растворитель, тем больше его высаливающее действие. Основная роль в высаливании, как и в набухании, принадлежит анионам, катионы же оказывают меньшее воздействие на высаливание.



На этом принципе основан метод так называемого фракционного высаливания, сущность которого заключается в последовательном высаливании из раствора все возрастающими порциями высаливателя отдельных фракций полимеров, начиная с полимеров наивысшей степени полимеризации (с наибольшим молекулярным весом). Так, на тонком сочетании действия спирта, солей и охлаждения до -5°C основаны *способы детального фракционирования белковых смесей по Кону*. Из сыворотки крови этим методом можно выделить свыше 12 различных белков

Агрегативная устойчивость ВМС

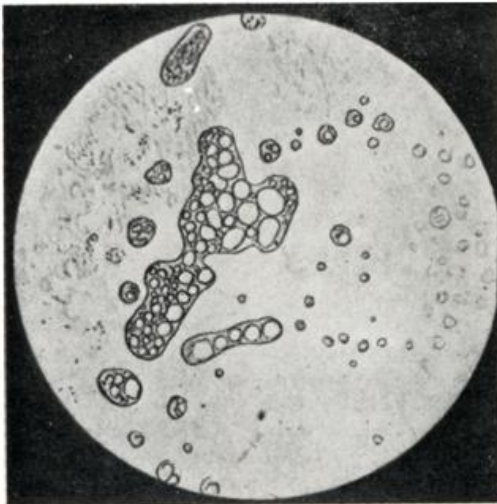


Высаливающим действием обладают не только соли, но также все вещества, способные взаимодействовать с растворителем и, тем самым, понижать растворимость ВМС.

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

Коацервация

- В результате высаливания обычно возникают образования, похожие на коагуляты – волокна, хлопья, творожистые осадки. Однако в некоторых случаях высаливание приводит к образованию капелек второй жидкой фазы - структурированной жидкости, приближающейся по свойствам к студню. Это явление называется *коацервацией* и характерно для ряда белков.
- Коацервации способствует понижение температуры, изменение pH. Коацерват – термодинамически неравновесная система, по свойствам сходная с эмульсиями.

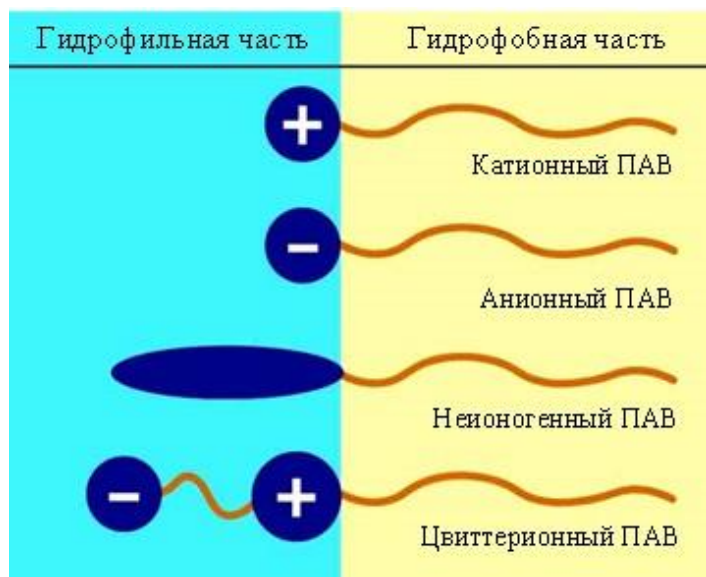


Явление коацервации можно наблюдать, если смешивать противоположно заряженные золи, например, белка и лецитина, белка и нуклеиновых кислот. В этом случае коацервация называется *комплексной*.

Явление комплексной коацервации можно наблюдать при смешивании 5%-ного раствора желатины с 5%-ным раствором картофельного крахмала. Сначала наступает микрокоацервация, а через несколько часов образуются два слоя: нижний, содержащий весь крахмал, и верхний, содержащий весь желатин.

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



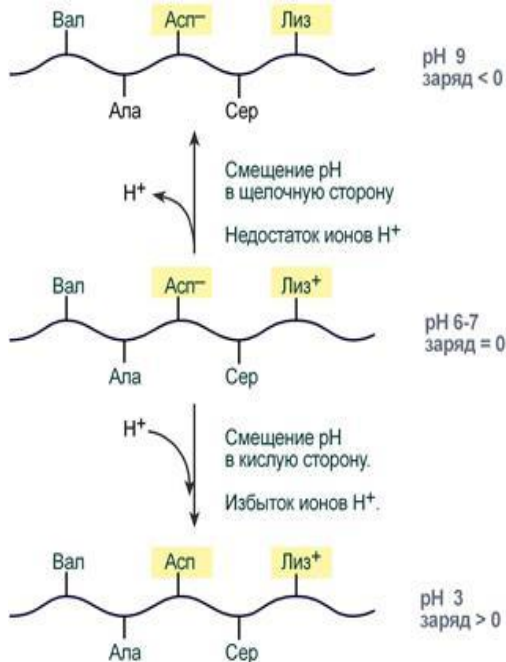
Уровни организации *белковой структуры* следующие: *первичная структура* (аминокислотная последовательность), *вторичная структура* (α -спираль и β -структура), *третичная структура* (глобулы, сложенной одной цепью) и *четвертичная структура* олигомерного (в данном случае тетрамерного) белка.

Изоэлектрическая точка



R — боковые радикалы соответствующих нейтральных аминокислот.

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



Изоэлектрическая точка (ИЭТ) — значение pH (pI), 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.

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;

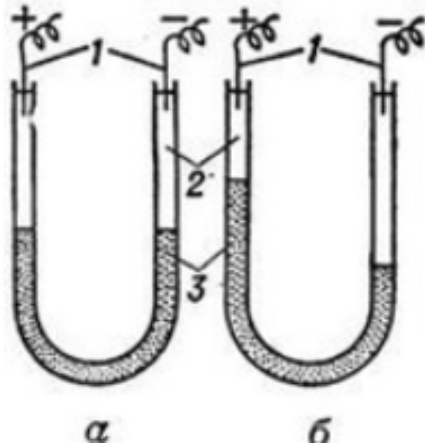


Схема свободного (фронтального) электрофореза. Положение границ раздела: а — до опыта; б — после опыта. 1 — электроды; 2 — растворитель; 3 — раствор белка

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.



Денатурация

В ряду нарушений устойчивости растворов белка особое место занимает денатурация.

Денатурация – это нарушение нативной пространственной структуры белка (четвертичной, третичной и вторичной), приводящее к изменению его физико-химических и биологических свойств.

В результате денатурации изменяются форма и размеры макромолекул, увеличивается вязкость растворов, уменьшаются растворимость и степень набухания, уменьшается или исчезает биологическая активность, белки теряют гидрофильность, становятся гидрофобными и выпадают в осадок.

В отличие от высаливания денатурацию нельзя применять для выделения белков в связи с её необратимостью – даже при действии очень «мягких» денатурирующих агентов белок становится не полностью идентичным по свойствам нативному.

. Главные **отличия денатурации от высаливания и коацервации** заключаются в *глубоких нарушениях нативной структуры белков в результате очень «грубых» воздействий* на них денатурирующих факторов и в *необратимости* этого процесса.

Денатурация является следствием разрыва нековалентных связей, фиксирующих нативную структуру макромолекулы, а также разрыва или образования дисульфидных связей между различными участками молекулы белка

Факторы, вызывающие денатурацию

Физические	Химические
<ul style="list-style-type: none">- повышение температуры;- замораживание и оттаивание;- ультразвук;- высокое давление;- проникающая радиация	<ul style="list-style-type: none">- кислоты и щелочи;- соли тяжелых металлов (медь, свинец, ртуть);- сильногидратирующиеся соли (сульфаты, оксалаты, цитраты в больших количествах) — вызывают обезвоживание белковых молекул;- органические растворители в больших количествах;- гуанидин, мочевины — конкуренция за водородные связи в молекулах белка;- окислители и восстановители

Застуднение

Часто **явная коагуляция** растворов ВМС происходит **в форме застуднения**. При этом осадка не образуется, а вся система, утрачивая текучесть, переходит в особое промежуточное состояние, называемое гелем или студнем. Иными словами **застуднение** – 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.

ГЕЛИ И СТУДНИ

Гелями и студнями называют твердообразные нетекучие структурированные системы, образовавшиеся в результате действия молекулярных сил сцепления между коллоидными частицами или макромолекулами полимеров

Студни	Гели
<p>структурированные системы «полимер-растворитель», содержащие связанную и свободную жидкость, обладающие признаками жидкости и твердого тела. Студни получают из растворов <i>ВМС</i> (застудневание или желатинирование) или в результате ограниченного набухания <i>ВМС</i>. Обладают эластичностью</p>	<p>коллоидные системы, потерявшие текучесть в результате образования внутренних структур. Они обычно эластичны, но могут быть хрупкими. Эластичными гели являются в том случае, если в местах контактов частиц остаются прослойки Дисперсионной среды.</p>
<p>Студни образуются в результате взаимодействия отдельных макромолекул, и их следует рассматривать как <i>гомогенные</i> системы</p>	<p>Гели образуются в результате взаимодействия коллоидных частиц и являются, следовательно, <i>гетерогенными</i> системами.</p>

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



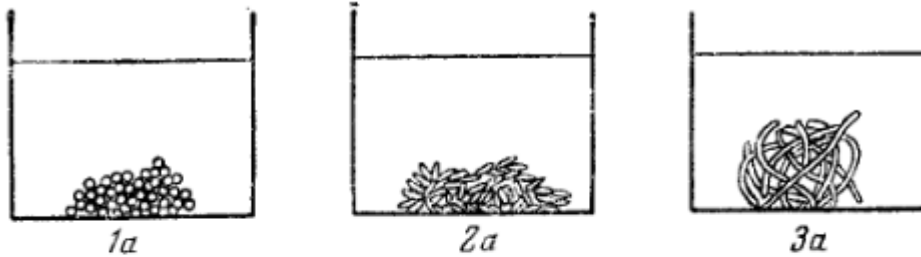
Гели — это двухфазные *гетерогенные* системы, образованные из высокополимеров с жесткими макромолекулами или из лиофобных зольей. Благодаря жесткости частиц и всего каркаса геля его объем при высушивании сокращается. Постепенно растворитель в ячейках заменяется воздухом, после чего остается пористая 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.



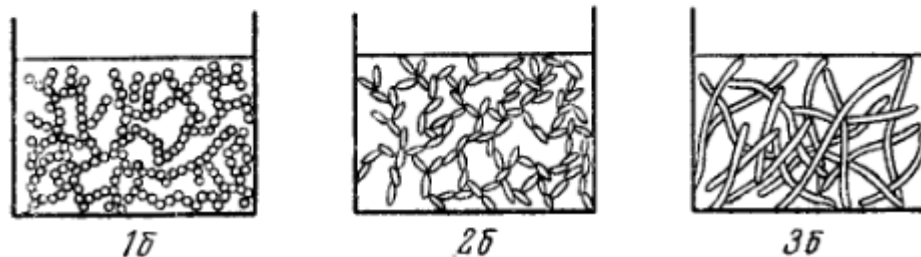
Застудневания и коагуляции

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.

Факторы влияющие на студнеобразование

- 1. Влияние концентрации полимера.** Повышение концентрации раствора ВМС способствует застудневанию. Для различных полимеров концентрация, при которой начинается студнеобразование, может быть различной (желатин – 1%, агар-агар 0,2%).
- 2. Влияние формы и размера макромолекул.** Макромолекулы обладают гибкостью полимерных цепей, в связи с чем, способны принимать большое число конформаций: от абсолютно растянутого состояния до тугого клубка. Для студнеобразования наиболее *выгодным является состояние при котором макромолекулы не свертываются в клубок, а остаются открытыми для взаимодействий*
- 3. Влияние механического воздействия. Тиксотропия** — способность студня разжижаться при механическом воздействии и самопроизвольно восстанавливать свои свойства в состоянии покоя. В живых системах тиксотропия наблюдается, например, при сотрясении мозга и последующем восстановлении его исходных структур.

Факторы влияющие на студнеобразование

4. **Влияние температуры.** Существует определенная температура, при которой наблюдается переход студня в раствор (бесструктурную систему), называемую **температурой плавления студня**. За точку застудневания принимают некоторую условную температуру, соответствующую такой вязкости, при которой система не может течь через капилляр, или температуру, при которой мениск в трубке при наклоне ее не деформируется

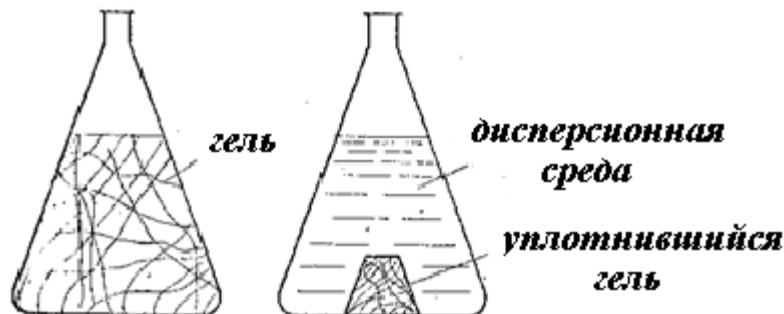
5. **Влияние времени.** **Синерезис** - необратимый процесс старения студня, сопровождаемый упорядочением структуры с сохранением первоначальной формы, сжатием сетки и выделением из нее растворителя. При старении студней происходит сжатие каркаса и выдавливание воды - преимущественно свободной, а не той которая входит в состав гидратных оболочек.



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.



Факторы влияющие на студнеобразование

6. **Влияние индифферентных электролитов.** Электролиты могут действовать чрезвычайно разнообразно в зависимости от их концентрации и химической природы. Электролиты, уменьшающие растворимость полимера, обычно способствуют студнеобразованию. Так как застудневание и набухание прямо противоположные процессы, то электролиты, способствующие набуханию, затрудняют студнеобразование или делают его невозможным. Как и на набухание, на застудневание в основном влияют анионы

Паули и Левитес нашли, что анионы по их действию на студнеобразование можно разделить на две группы:

анионы, в сравнении с водой ускоряющие застудневание:

сульфат-ион > цитрат-ион > ацетат-ион

анионы, в сравнении с водой затрудняющие застудневание:

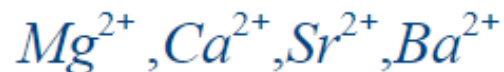
Cl⁻ > NO₃⁻ > Br⁻ > I⁻ > NCS⁻

Факторы влияющие на студнеобразование

7. **Влияние неэлектролитов.** Влияние неэлектролитов на студнеобразование чрезвычайно специфично. Если неэлектролиты являются ПАВ и могут адсорбироваться на поверхности частицы, придавая ей лиофильные свойства, то студнеобразование не происходит. Неэлектролиты, мало меняющие поверхностное натяжение раствора, такие как сахара, ускоряют студнеобразование, причем виноградный сахар в большей степени, чем тростниковый сахар в сравнении с водой.
8. **Влияние pH** на застудневание заметно, если *ВМС* является амфотерным (белок). **Застудневание лучше** всего идет при значении pH , отвечающем **изоэлектрической точке**, так как при этом по всей длине молекулярной цепи расположено одинаковое число противоположно заряженных ионизированных групп, что способствует установлению связи между отдельными макромолекулами
- С изменением pH (в обе стороны от изоэлектрической точки) макромолекулы приобретают одноименный заряд, что препятствует образованию между ними связей. При добавлении больших количеств кислоты или щелочи степень ионизации ионогенных групп уменьшается и тенденция к застудневанию снова увеличивается. Зависимость способности к застудневанию у растворов белков от pH изменяется по седлообразной кривой, как и другие свойства

высаливающее действие ионов

Лиотропные ряды катионов



Увеличение *степени гидратации* катиона

Лиотропные ряды анионов

В нейтральной среде выделяют 2 группы анионов:



Увеличение *степени гидратации* аниона



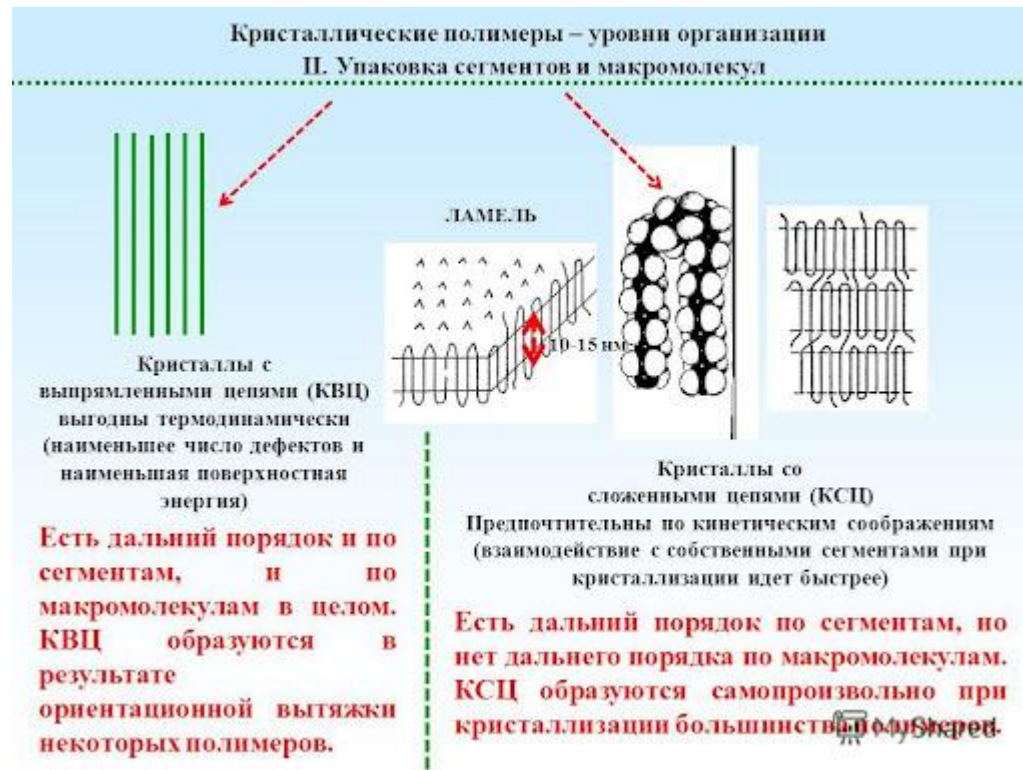
Увеличение *способности к адсорбции*

Отдельные представители полимеров

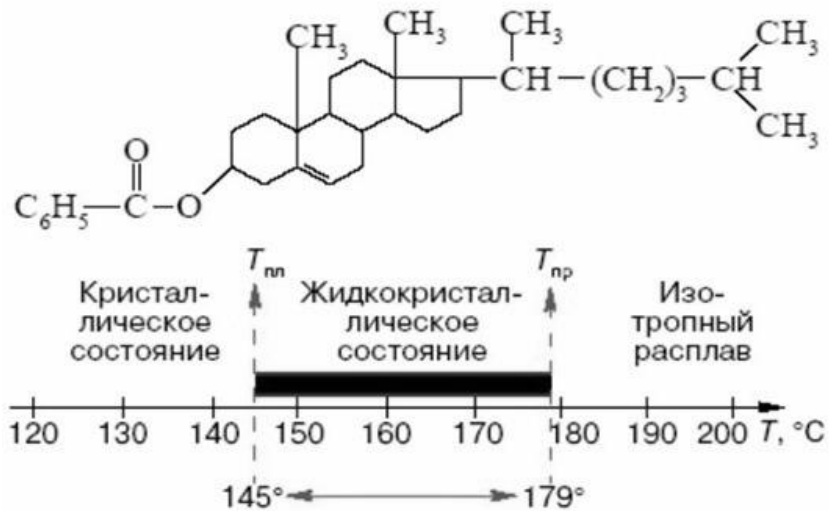
1. Кристаллические полимеры
2. Жидкие полимеры
3. Дендримеры

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



Низкомолекулярные и полимерные 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

Низкомолекулярные и полимерные жидкие кристаллы

Жидкокристаллические (ЖК) полимеры – это высокомолекулярные соединения, способные при определенных условиях (температуре, давлении, концентрации в растворе) переходить в ЖК состояние. ЖК состояние полимеров является равновесным фазовым состоянием, занимающим промежуточное положение между аморфным и кристаллическим состоянием, поэтому его также часто называют мезоморфным или мезофазой (от греч. мезос – промежуточный). Характерными особенностями мезофазы являются наличие ориентационного порядка в расположении макромолекул (или их фрагментов) и анизотропии физических свойств при отсутствии внешних воздействий. Весьма существенно подчеркнуть, что ЖК фаза образуется самопроизвольно, в то время как ориентационный порядок в полимере может быть легко наведен путем простого растяжения образца за счет высокой анизодиаметрии (асимметрии) макромолекул.

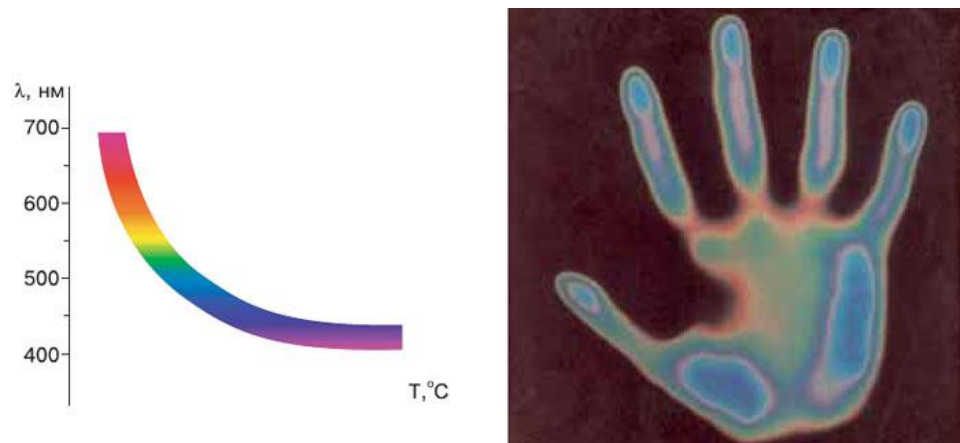
СОРОСОВСКИЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЖУРНАЛ, №6, 1997

Низкомолекулярные и полимерные жидкие кристаллы

Применение

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.



Низкомолекулярные и полимерные жидкие кристаллы

Высокие механические показатели, термостойкость, удобство переработки обеспечивают широкое практическое использование ЖК полимеров в виде конструкционных и армирующих материалов в электронной и радиотехнической промышленности, самолетостроении, космической технике, ракетостроении, для получения шинного корда, создания огнезащитных и других полимерных материалов.

меняя концентрацию хиральных звеньев можно в широких пределах варьировать λ_{\max} (от 300 до 10^4 нм), получая спектрональные оптические фильтры и отражатели для ИК-, видимой и УФ-областей спектра. Причем направление поляризации прошедшего через пленку света противоположно закрутке спирали, что делает такие пленки эффективными циркулярными поляризаторами.

Существенным преимуществом полимерных ЖК соединений перед низкомолекулярными жидкими кристаллами является возможность получения многослойных тонкопленочных материалов с необычными оптическими свойствами.

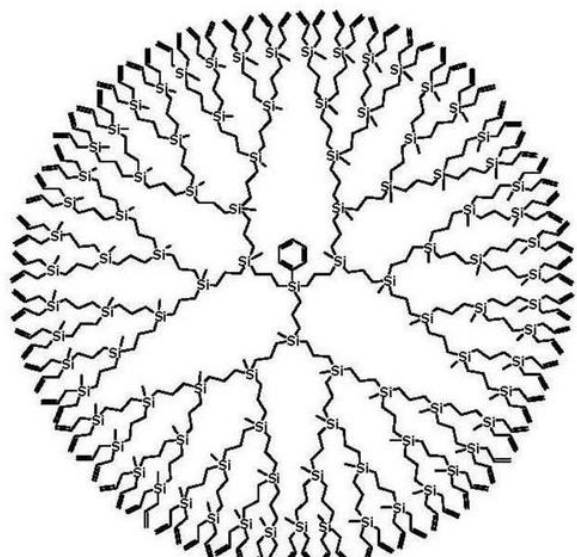
Несмотря на то что быстродействие ЖК полимерных пленок невелико (секунды, десятые доли секунд), они представляют интерес для записи и долговременного (архивного) хранения информации, получения микрофиш, картографирования и использования в системах микрографии.

Управление электрическим полем – путь к получению тонкопленочных оптических материалов

СОРОСОВСКИЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЖУРНАЛ, №6, 1997

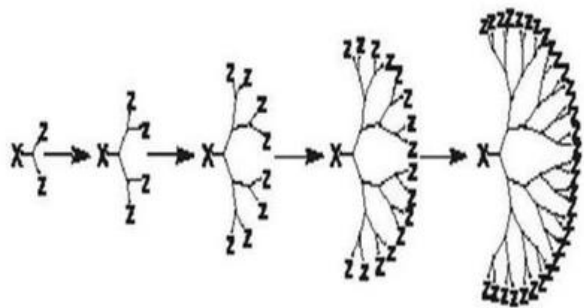
Дендримеры

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

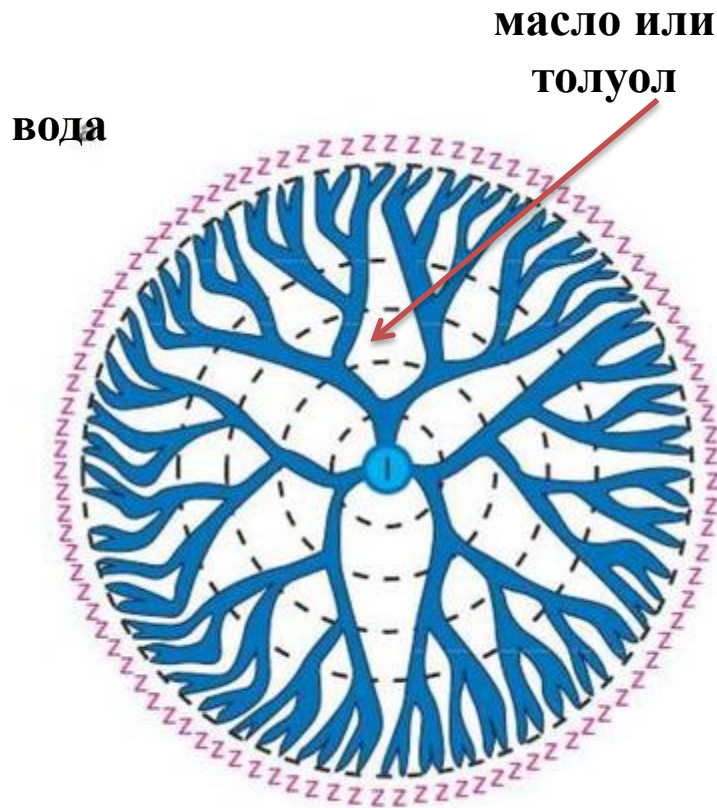


Д.А. Томалиа (D.A. Tomalia) назвал дендримерами от греческого слова dendron, что означает дерево, а Г.Р. Ньюком назвал их арборолами, от английского arboreal – похожий на дерево. Термин «дендример» был впервые применен на Первой Международной конференции по полимерам в Японии в 1984 г.

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).

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, зола, оксиды, цеолиты, металлы.

Например, 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.

