

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский
университет имени академика И.П. Павлова»
Министерства здравоохранения Российской Федерации

Кафедра общей и биоорганической химии

РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
РИЦ ПСПбГМУ
2024

9. Рекомендуемая литература

1. Беляев А. П. Физическая и коллоидная химия : учебник для ВУЗов / А. П. Беляев, В. Н. Кучук. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2018. — 752 с.
2. Физическая и коллоидная химия : в 2 ч. / под ред. В. Ю. Конюхова. — М.: Издательство Юрайт, 2022. — 310 с.
3. Гаврилов А. С. Фармацевтическая технология. Изготовление лекарственных препаратов : учебник / А. С. Гаврилов. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. — 624 с.
4. Слесарев В. И. Химия живого: основы химии живого : учебник для вузов / В. И. Слесарев. — СПб.: Химиздат, 2015. — 784 с.
5. Степин С. Г. Растворы высокомолекулярных соединений / С. Г. Степин. — Витебск: ВГУ им. П. М. Машерова, 2009. — 71 с.
6. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения: учебник для бакалавров / В. В. Киреев. — М.: Издательство Юрайт, 2013. — 602 с.
7. Зезин А. Б. Высокомолекулярные соединения: учебник и практикум для академического бакалавриата / А. Б. Зезин. — М.: Издательство Юрайт, 2023. — 340 с.
8. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. — М.: Академия, 2003. — 367 с.
9. Энциклопедия полимеров. — М.: Изд. СЭ, 1977. — Т. 1–3.

Подписано в печать 09.10.2024. Усл. печ. л. 5,75.
Формат 60×84 1/16. Тираж 300 (1-й завод – 100 экз.). Заказ № 291/23.
197022, Санкт-Петербург, улица Льва Толстого, 6-8.
Редакционно-издательский центр ПСПбГМУ

Отпечатано с готового оригинал-макета
в «Типографии ИП Шевченко В.И.»
п. Янино-1, ул. Новая, д.2Б

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский
университет имени академика И.П. Павлова»
Министерства здравоохранения Российской Федерации

Кафедра общей и биоорганической химии

РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие



Санкт-Петербург
РИЦ ПСПбГМУ
2024

УДК 66.095.26 (075.5)
ББК 24.7я7
Р24

Авторы:

заведующий кафедрой **К. Н. Семёнов**
профессор **Р. М. Исламова**
доцент **О. Г. Кузнецова**
специалист по УМР **С. В. Агеев**
профессор **Е. А. Попова**
доцент **А. В. Протас**
профессор **В. В. Шаройко**

Рецензенты:

д. х. н., доцент кафедры коллоидной химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета **Н. Г. Суходолов**
д. х. н., доцент, профессор кафедры физической химии Санкт-Петербургского технологического института (технического университета) **Е. В. Сивцов**

*Пособие утверждено на заседании ЦМК медико-биологических
и медико-профилактических дисциплин.
Протокол № 3 от 22.12.2023.*

Р24 **Растворы высокомолекулярных растворов** / К. Н. Семёнов [и др.]. —
СПб.: РИЦ ПСПбГМУ, 2024. — 92 с.

ISBN 978-5-88999-994-2

В данном пособии изложены основные методы получения и особенности строения высокомолекулярных соединений (полимеров). Отдельное внимание уделено описанию методов определения молекулярных масс, а также физико-химических свойств растворов полимеров. Рассмотрены факторы, влияющие на процессы, протекающие при образовании и хранении растворов полимеров. В пособии представлен разбор вопросов и задач, а также приведены тесты и задания для самостоятельного решения.

Пособие предназначено для студентов лечебного, педиатрического, стоматологического факультетов, а также факультета фундаментальной медицины, аспирантов и преподавателей; может быть использовано при подготовке лекционных и семинарских занятий по курсам «Химия» и «Биологически активные соединения», «Химия биополимеров», «Биофизическая и коллоидная химия».

ISBN 978-5-88999-994-2

© РИЦ ПСПбГМУ, 2024

Оглавление

1. Особенности строения высокомолекулярных соединений и их классификация	4
2. Способы получения полимеров	23
2.1. Радикальная полимеризация	23
2.2. Ионная полимеризация	26
2.3. Поликонденсация	28
3. Молекулярная масса полимеров	30
4. Физико-химические закономерности образования растворов полимеров	34
5. Методы определения молекулярной массы полимеров	40
5.1. Методы концевых групп	41
5.2. Термодинамические методы	42
5.3. Молекулярно-кинетические методы	45
5.4. Оптический метод (метод светорассеяния)	50
5.5. Гель-хроматография	51
5.6. Фракционирование	54
6. Свойства растворов полимеров	55
6.1. Вязкость	56
6.2. Коллигативные свойства растворов полимеров	59
7. Процессы, протекающие в растворах полимеров	65
7.1. Желатинирование (закономерности процесса и свойства гелей)	65
7.2. Синерезис	67
7.3. Тиксотропия	67
7.4. Высаливание	68
7.5. Коацервация	69
8. Контроль усвоения темы	71
8.1. Примеры ответов на вопросы	71
8.2. Примеры решения задач	73
8.3. Задачи для самостоятельного решения	78
8.4. Вопросы и задания для самостоятельного решения	80
8.5. Тестовые вопросы	81
9. Рекомендуемая литература	92

1. Особенности строения высокомолекулярных соединений и их классификация

Высокомолекулярные соединения (ВМС) — общее название большой группы природных и синтетических веществ с высокими значениями молекулярной массы (ММ) от нескольких тысяч до нескольких миллионов, содержащих более 1000 атомов, соединённых ковалентными связями.

Большая часть ВМС — это полимеры (с греч. *πολύ* — «многочисленный, много», *μέρος* — «часть, доля»). При этом достаточно высокую ММ могут иметь и вещества неполимерной природы, например сложные производные сахаров, танины. Однако в данном пособии будут рассмотрены только полимеры.

Согласно определению ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry, Международный союз теоретической и прикладной химии), полимер — это вещество, состоящее из макромолекул (молекул полимера), характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединённых между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса физико-химических свойств, который остаётся практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев макромолекулы.

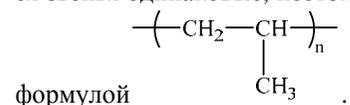
В отличие от полимера, олигомер — это вещество, состоящее из молекул, содержащих некоторое количество составных звеньев, соединённых повторяющимся образом друг с другом, физико-химические свойства которого изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев его молекулы. Как правило, ММ олигомера значительно меньше ММ полимера.

Составное звено включает в себя такие понятия, как повторяющееся звено (наименьшее составное звено, которое описывает строение полимера или олигомера) и мономерное звено (наибольшее составное звено, которое образует одна молекула мономера в процессе полимеризации или олигомеризации). Часто эти понятия совпадают, но не всегда. Например, в случае молекулы полиэтилена наименьшим составным звеном является группа $-\text{CH}_2-$, а мономерным звеном $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Структуру полиэтилена

можно описать как $\left(-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \right)_n$ ¹ (наиболее распространённый вари-

¹Для записи формул полимеров допустимы как круглые, так и квадратные скобки.

ант), так и $\left(-\text{CH}_2- \right)_n$. Для полипропилена мономерное и повторяющееся звенья одинаковые, поэтому структуру полимера можно описать только



Мономер (с греч. *μόνος* — «один») — это низкомолекулярное вещество, которое может вступать в реакции полимеризации или олигомеризации, каждая из молекул которого может образовать одно или несколько составных звеньев макромолекулы. Приведённый выше полиэтилен получают с помощью полимеризации этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, полипропилен — полимеризацией пропена (пропилена) $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$.

Средней степени полимеризации (\bar{P}_n) называется число мономерных звеньев (n) в макромолекуле. Для того чтобы молекула считалась полимерной, число звеньев в цепи n должно быть велико, т.е. $n \gg 1$. Синтетические полимеры (см. классификацию полимеров), например, полиэти-

лен, полипропилен, полистирол $\left(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}- \right)_n$ обычно содержат $n \sim 10^2-10^5$. Самые длинные из известных полимеров — это молекулы ДНК, у которых $n \sim 10^9-10^{10}$.

Согласно рекомендациям ИЮПАК названия линейных полимеров складываются из приставки «поли» и названия **мономера**: **полиэтилен**,



Полимеры получают с помощью реакций полимеризации и поликонденсации, т.е. процессов превращения мономера или смеси мономеров в полимер (см. раздел 2), либо за счёт химических превращений одних полимеров в другие (например, полимераналогичные превращения, реакции сшивки и деструкции полимеров).

Поскольку макромолекулы построены из большого количества многократно повторяющихся составных или мономерных звеньев, то они представляют собой относительно длинные полимерные цепи. Все принципиальные отличия полимеров от низкомолекулярных соединений (НМС) возникают из трёх основных свойств молекул полимера (макромолекул): $n \gg 1$ (обуславливает высокую ММ и приводит к тому, что даже разбавленные растворы полимеров обладают высокой вязкостью); цепное

строение макромолекулы (придаёт многим полимерам волокно- и плёнкообразующие свойства, обуславливает уникальный баланс между жёсткостью и пластичностью полимеров); гибкость (придаёт полимерам высокоэластические свойства, способность выдерживать высокие обратимые деформации).

Гибкость цепи связана с внутренним вращением отдельных частей макромолекулы относительно друг друга. Иными словами, это способность макромолекул изменять свою пространственную форму под влиянием теплового движения звеньев или внешнего поля, в которое помещён полимер, в результате перехода от одной конформации² к другой без разрыва связей.

Энергетически гибкость макромолекул оценивается вращательным барьером $E_{вр}$.³ При малых значениях $E_{вр}$ макромолекула является гибкой (гибкоцепные полимеры, например, большинство полимеров виниловых и диеновых мономеров и др.), но чем больше вращательный барьер, тем более жёсткой является макромолекула (жёсткоцепные полимеры, например, целлюлоза и её производные, поли-*n*-бензамиды и др.). Если $E_{вр} \approx 0$, то макромолекула представляет собой свободно-сочленённую цепь (модель полимерной цепи, в которой предполагается полная свобода вращения каждой последующей связи относительно предыдущей и которая далека от реальных полимеров). Вследствие теплового движения звеньев для полимеров с одинарными связями (углерод–углерод, углерод–кислород), допускающими внутреннее вращение, наиболее вероятной конформацией является макромолекулярный клубок (сферическая частица, размеры которой зависят от гибкости полимерной цепи и/или от термодинамического качества растворителя – набухшие клубки в хорошем растворителе и сжатые клубки в плохом растворителе). Различают также конформации *глобула* (компактная сферическая частица с постоянной плотностью в отличие от более «рыхлых» клубков) и *стержень* (вытянутая жёсткая палочка). При приложении внешнего поля или изменения природы растворителя возможны обратимые конформационные переходы «стержень — клубок — глобула». Следует выделить также устойчивую конформацию *спираль*, которая стабилизирована за счёт водородных взаимодействий между полимерными цепями, характерная для белков и нуклеиновых кислот.

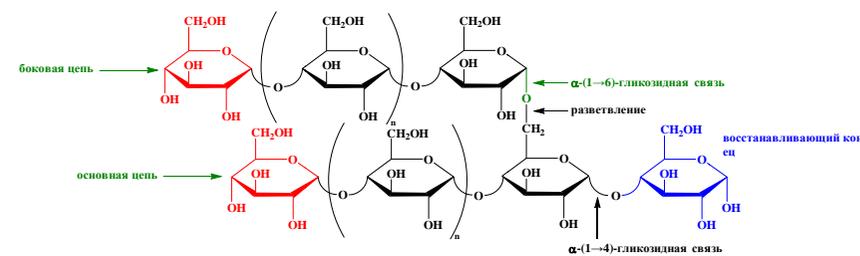
²Конформации макромолекулы — это энергетически близкие формы макромолекулы, которые возникают при простом повороте звеньев вокруг одинарных σ -связей без их разрыва в результате теплового движения участков макромолекулы или внешних воздействий.

³Вращательный барьер — энергия, необходимая для перехода молекулы из одной устойчивой конформации в другую.

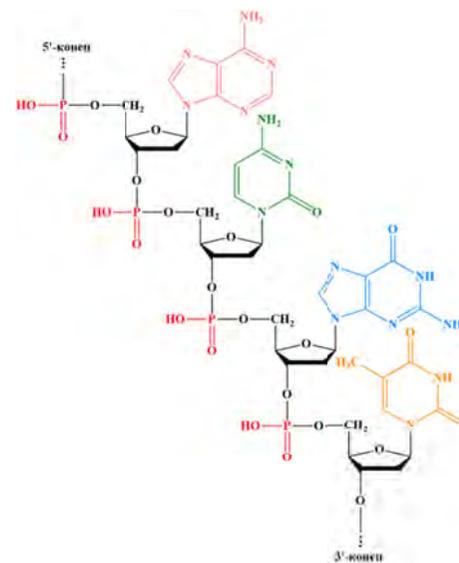
Существуют несколько способов классификации полимеров, которые дают необходимое представление об их строении, структуре и составе.

1). Классификация по происхождению полимеров

Природные полимеры — продукты биосинтеза животного и растительного происхождения (целлюлоза, натуральный каучук, крахмал, биополимеры⁴):



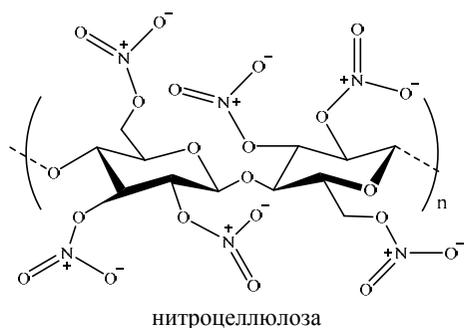
амилопектин (разветвлённая фракция крахмала (80–90%), ММ до 6 млн) или гликоген (ММ до 100 млн)



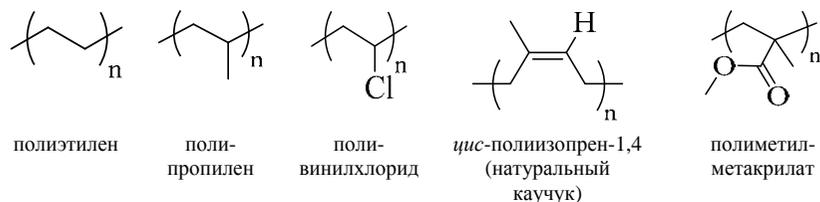
фрагмент одной из цепочек молекулы ДНК

⁴Биополимеры — это природные полимеры, вырабатываемые клетками живых организмов и участвующие в их жизнедеятельности. Различают информационные (белки, РНК, ДНК) и неинформационные биополимеры (полисахариды).

Искусственные полимеры получают в результате химической модификации природных полимеров с целью придания им новых свойств или для их переработки (сложные и простые эфиры целлюлозы, хлоркаучук и др.):

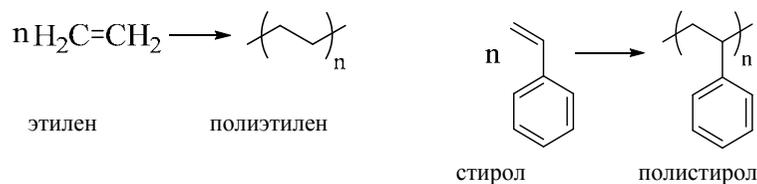


Синтетические полимеры — продукты полимеризации или поликонденсации мономеров (НМС, содержащих кратные связи или напряжённые циклы), которые получают в промышленных или лабораторных условиях, например:

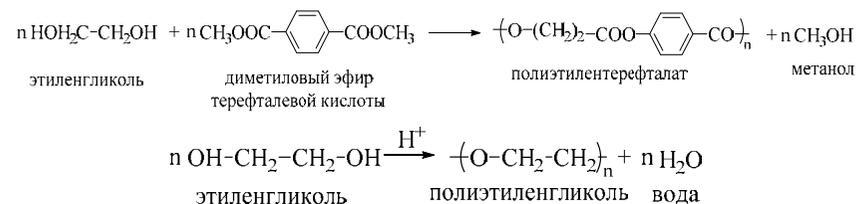


2). Классификация по способу получения полимеров

Полимеризационные полимеры — это полимеры, которые получают с помощью реакций полимеризации и у которых элементный состав тождественен элементному составу исходного мономера:

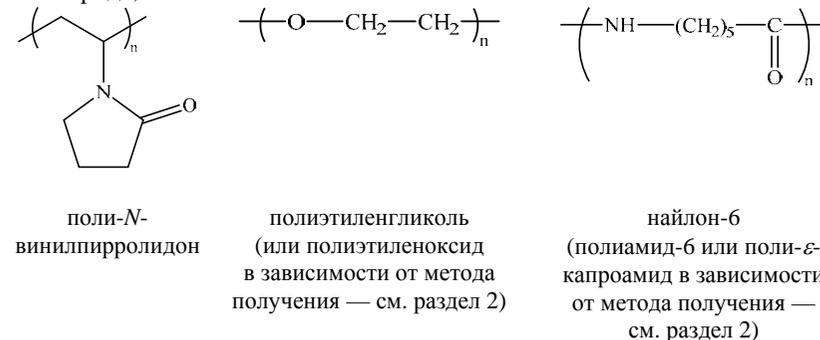


Поликонденсационные полимеры — это полимеры, которые получают с помощью реакций поликонденсации и у которых элементный состав отличается от элементного состава исходных мономеров за счёт выделения побочных низкомолекулярных продуктов: спирта, воды, галогеноводорода и др. (за исключением реакций полиприсоединения, например, в случае получения полиуретанов, когда выделение побочных продуктов не происходит, но продукт является полимером конденсационного типа — см. раздел 2):

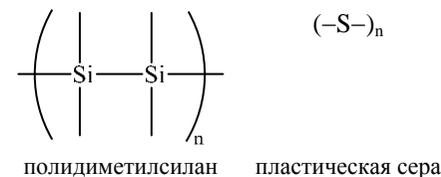


3). Классификация по химической природе основной цепи полимеров

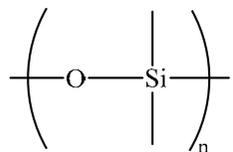
Органические полимеры содержат в основной цепи атомы углерода, кислорода, азота:



Неорганические полимеры, которые содержат в основной цепи неорганические элементы:



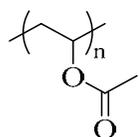
Элементоорганические полимеры содержат атомы и органической, и неорганической природы:



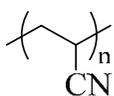
полидиметилсилоксан

4). Классификация полимеров по химическому строению основной цепи

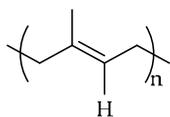
Гомоцепные полимеры, у которых основная цепь состоит из одинаковых атомов (преимущественно углерода — карбоцепные полимеры):



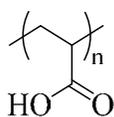
поливинилацетат



полиакрилонитрил

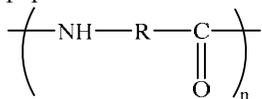


транс-полиизопрен-1,4 (гуттаперча)

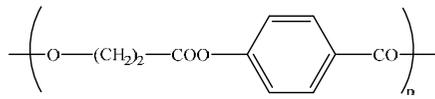


поли(акриловая кислота)

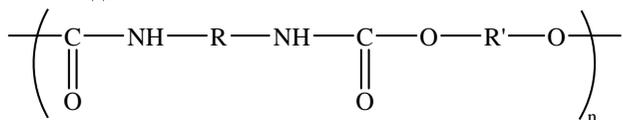
Гетероцепные полимеры, у которых основная цепь состоит из двух или более типов атомов, чаще всего углерода, азота, кислорода, кремния и фосфора:



полиамиды



полиэтилентерефталат



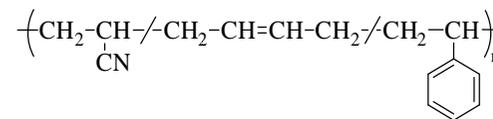
полиуретаны

5). Классификация полимеров по химическому составу макромолекул

Гомополимеры — это полимеры, макромолекулы которых состоят из одинаковых по составу мономерных или повторяющихся звеньев, т.е. получены из одного мономера (А): ~АААААААА~.

Гетерополимеры (сополимеры) — полимеры, макромолекулы которых содержат несколько видов мономерных или повторяющихся звеньев, т.е. получены из двух и более мономеров (А и В): ~АААВВВВВВВ~.

Пример сополимера, полученного на основе трёх мономеров:



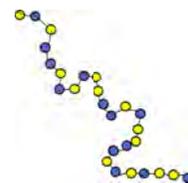
АБС-пластик

Данный сополимер можно назвать как сополимер акрилонитрила, бутадиена-1,3 и стирола; или сополи(акрилонитрил/бутадиен-1,4/стирол); или поли(акрилонитрил-со-бутадиен-1,4-со-стирол). Коммерческое название — АБС-пластик, которое образовано по первым буквам названий соответствующих мономеров.

б). Классификация сополимеров по способу распределения мономерных звеньев в основной цепи

Статистические сополимеры, в которых чередование звеньев подчиняется некой статистике распределения звеньев по цепи (например, статистика цепей Маркова).

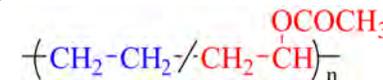
Случайные сополимеры — частный случай статистических сополимеров, в которых мономерные звенья различного типа расположены в полимерной цепи случайным образом, т.е. в которых нельзя найти закон распределения звеньев по цепи:



сополимер А и В
сополи(А/В)
поли(А-со-В)⁵



сополи(бутадиен-1,4/акрилонитрил), поли(бутадиен-1,4-со-акрилонитрил), тривиальное название — бутадиен-нитрильный каучук⁵

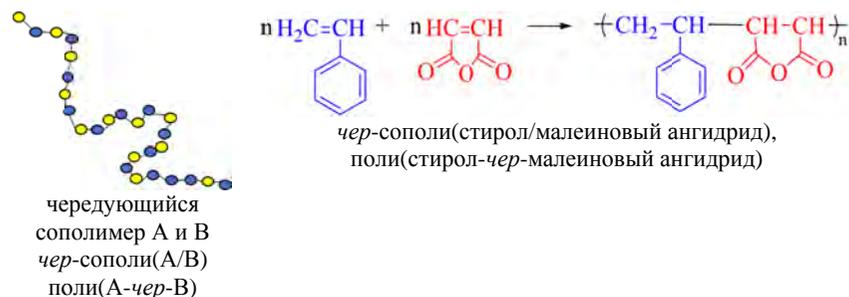


сополи(этилен/винилацетат) или поли(этилен-со-винилацетат)⁶

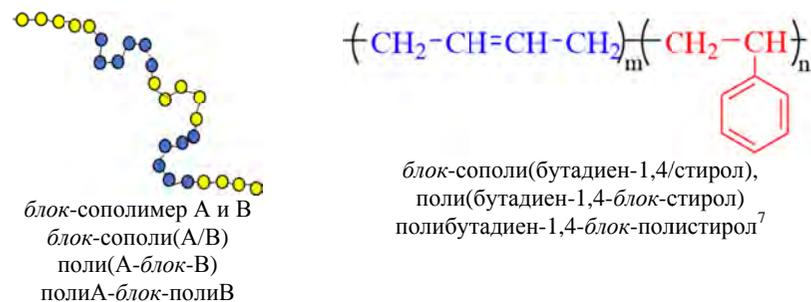
⁵По номенклатуре ИЮПАК в названиях статистических и случайных сополимеров необходимо указывать такие сокращённые соединительные слова, как «стат» или «сл», но чаще всего для простоты и удобства записи их пропускают (как в случае сополимеров с неопределённым распределением мономерных звеньев).

⁶На примере случайных сополимеров показаны два варианта записи химических формул сополимеров.

Чередующиеся сополимеры, в которых мономерные звенья различного типа (A, B) последовательно чередуются в полимерной цепи **ABABA-BAVAVABAVABAVABAVABAVAB**:

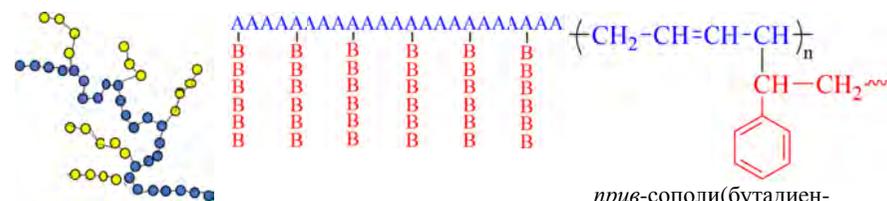


Блок-сополимеры, в которых мономерные звенья различного типа (A, B) расположены блоками в полимерной цепи **(AAAAAAAAA)-(BBBBBBBBB)**:



Привитые сополимеры — разновидность разветвлённых полимеров, в макромолекулах которых основная цепь и боковые ответвления различаются по химическому составу и(или) строению, то есть к длинной основной цепи, состоящей из мономерных звеньев одного типа (A), «пришиты» короткие полимерные цепочки, состоящие из мономерных звеньев другого типа (B). Этот тип сополимеров образуется в том случае, если функциональные группы у одного гомополимера распределены вдоль цепи, а у другого гомополимера являются концевыми:

⁷ Стоит отметить, что исходя из структурных «брутто-формул» сополимеров не всегда можно сделать однозначный вывод о строении сополимера, поэтому важно правильно называть сополимеры, используя «слова-подсказки» — блок, прив, чер.



привитой сополимер A и B
прив-сополи(A/B)
поли(A-прив-B)
полиA-прив-полиB

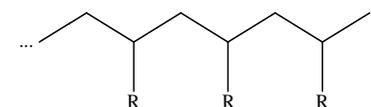
прив-сополи(бутадиен-1,4/стирол),
поли(бутадиен-1,4-прив-стирол), полибутадиен-1,4-прив-полистирол,
т.е. к полибутадиену-1,4 привита цепь полистирола⁶

Присоединение боковых цепей к основной происходит либо при непосредственном взаимодействии функциональных групп, либо с помощью сшивающих низкомолекулярных бифункциональных реагентов.

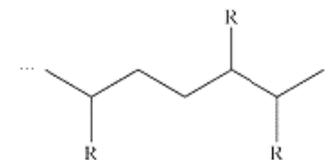
Свойства различных видов сополимеров зависят от соотношения количества мономерных звеньев каждого типа, природы и характера чередования мономерных звеньев в макромолекуле, от длины и количества разветвлений и т.д.

7). Классификация полимеров по регулярности строения

Регулярный полимер — полимер, строение молекул которого может быть описано единственно возможной последовательностью составных звеньев только одного типа:

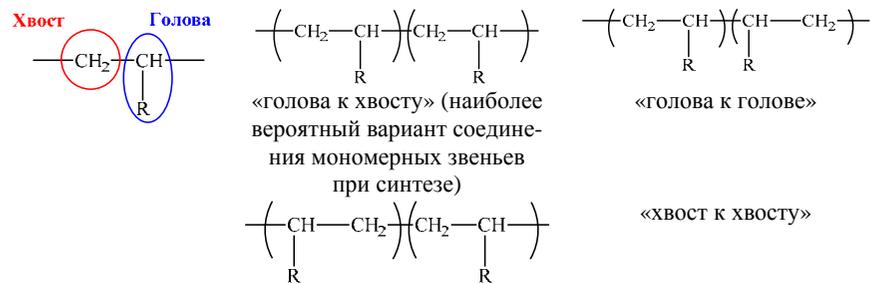


Нерегулярный полимер — полимер, строение молекул которого не может быть описано единственно возможной последовательностью составных звеньев только одного типа:

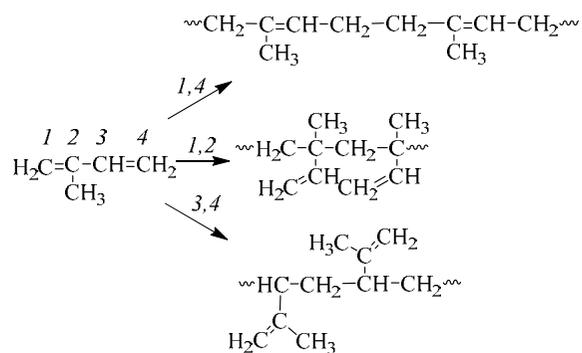


Для оценки регулярности строения полимеров различают следующие конфигурационные⁸ изомеры полимеров:

— *региоизомеры*: «голова–голова», «голова–хвост», «хвост–хвост». Для оценки характера соединения мономерных звеньев в полимерной цепи условно выделяют головную («голова») и хвостовую («хвост») части:

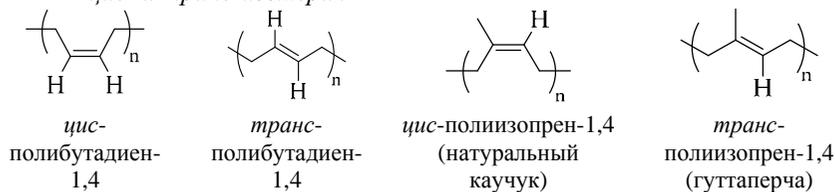


— *изомерия положения двойной связи*:



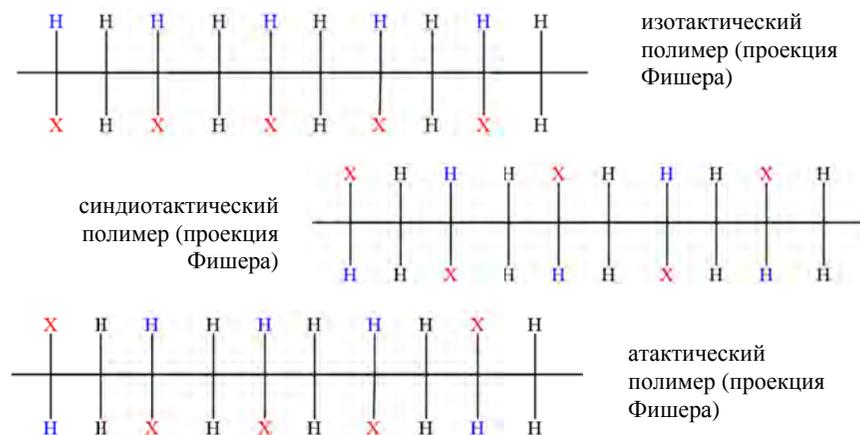
полимеризация изопрена (2-метил-бута-1,3-диена)

— *цис- и транс-изомерия*:



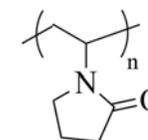
⁸Конфигурация — относительное взаимное расположение атомов и атомных групп в макромолекуле, которое задается в процессе синтеза и не может быть изменено без разрыва связей основной цепи.

— *стереоизомерия*: синдио-, изо-, атактические полимеры:

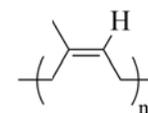


8). Классификация по топологии (геометрии скелета) макромолекул

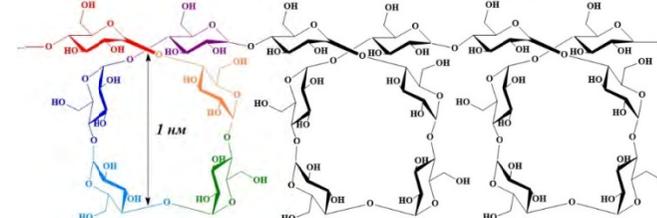
Линейные полимеры, в которых атомы или группы атомов располагаются в виде длинной цепи:



поли-*N*-винилпирролидон

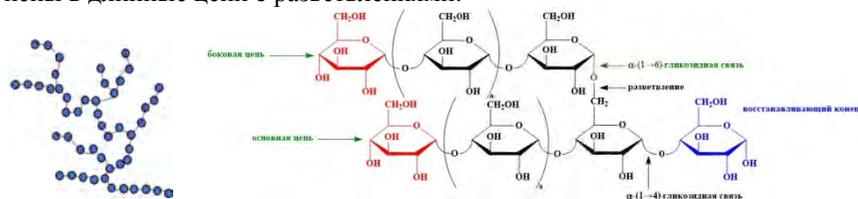


цис-полиизопрен-1,4 (натуральный каучук)



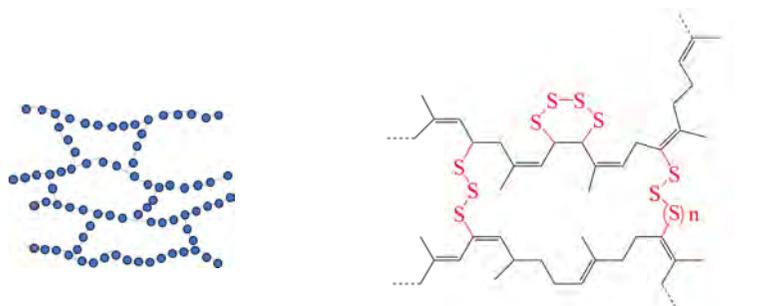
Амилоза — линейная фракция крахмала

Разветвлённые полимеры, в которых мономерные звенья соединены в длинные цепи с разветвлениями:



Амилопектин (разветвлённая фракция крахмала) и гликоген

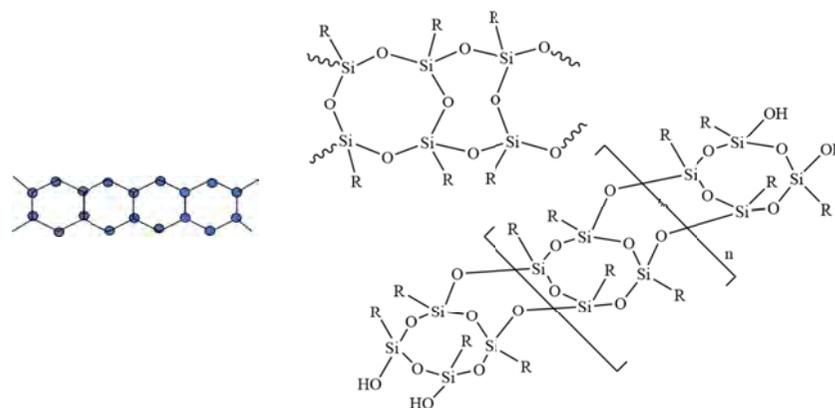
Сетчатые или сшитые полимеры, которые состоят из длинных цепей, соединённых в пространстве поперечными химическими связями:



пространственно-сшитый с помощью серы натуральный каучук (или резина)⁹

Лестничные (двухтяжные) полимеры — регулярная линейная сетка, построенная из конденсированных циклов:

⁹Резина — это продукт вулканизации или сшивки полимеров, в котором макромолекулярные цепи соединены поперечными химическими связями (сшивками) и в большей степени утрачивают свою индивидуальность.



Лестничный полисилоксан (полисилсесквиоксан)

Геометрическая форма макромолекулы в значительной степени влияет на свойства полимеров. Так, например, высокомолекулярные линейные полимеры во многих случаях обладают большей прочностью, жёсткостью, волокнообразующими свойствами. Разветвлённые полимеры — эластичностью, пониженной плотностью, лучшей растворимостью. Пространственно-сшитые полимеры обладают повышенной термостойкостью, а при достаточно большой частоте поперечных связей (сшивок) между макромолекулами — жёсткостью, высокой химической стойкостью (например, эбонит).

9). Классификация полимеров по форме макромолекул

По форме макромолекул различают макромолекулярный клубок, глобула, стержень, спираль, которые были рассмотрены выше.

В случае биополимеров стоит выделить:

— глобулярные, имеющие форму шарообразных клубков, глобул (рис. 1 а, б). Глобулярные белки могут состоять из одной или нескольких субъединиц. Отдельная глобула может быть образована гибкой макромолекулой, свёрнутой в клубок под влиянием сил межмолекулярного взаимодействия. К глобулярным полимерам относятся транспортные белки, ферменты и гормоны;

— фибриллярные, имеющие линейные или слабоветвлённые цепи, легко образующие надмолекулярные структуры в виде асимметрических палочек — фибрилл. Цепи макромолекул внутри каждой фибриллы ориентированы в одном и том же направлении. К фибриллярным полимерам

относятся фиброин шёлка и паутины, коллаген сухожилий, хрящей и костной ткани, кератин волос, шерсти, ногтей, перьев. Коллаген имеет несколько уровней организации: три левозакрученные спирали с большим содержанием остатков глицина, пролина и оксипролина формируют круто закрученные правозакрученные суперспирали (тропоколлаген) (рис. 1, в), собранные в пучки микрофибриллы, образующие макрофибриллы.

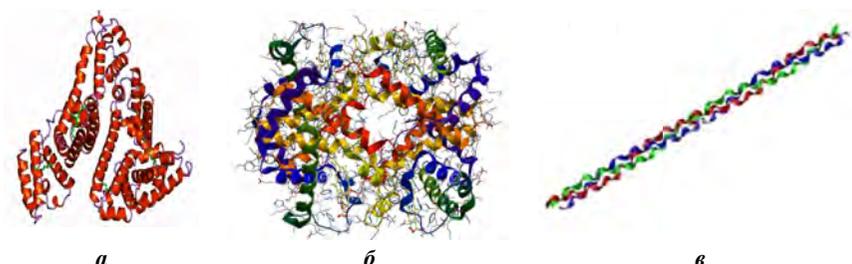


Рис. 1. Примеры глобулярных (а — сывороточный альбумин, б — гемоглобин) и фибриллярных (в — тропоколлаген коллагена) белков

Следует отметить, что возможны взаимные переходы глобулярных структур в фибриллярные при изменении внешних условий (например, этот процесс происходит при денатурации белков (рис. 2)).

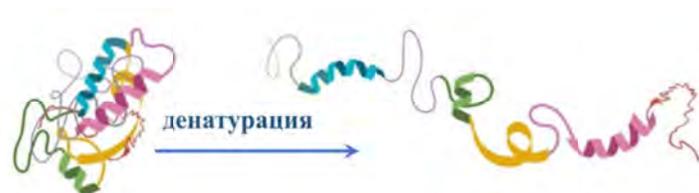


Рис. 2. Денатурация белков

10). Классификация полимеров по растворимости в воде

Водорастворимые полимеры, содержащие полярные (гидрофильные) группы, такие как сложноэфирные, амидные, карбоксильные, гидроксильные и др.

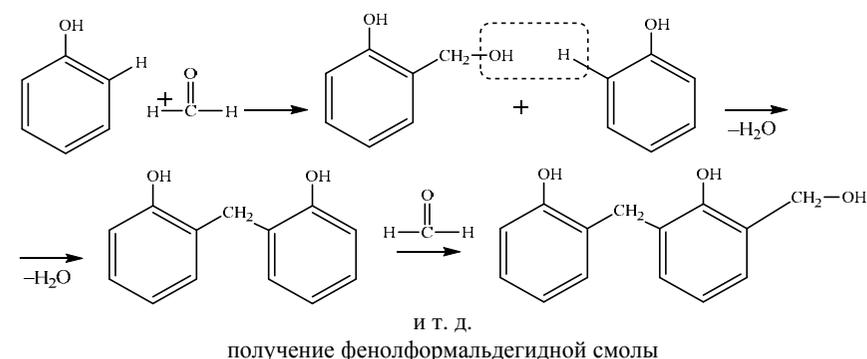
Водонерастворимые полимеры, содержащие преимущественно неполярные (гидрофобные) группы: алкильные или ароматические радикалы.

На растворимость в воде влияет строение макромолекул. Например, глобулярные белки растворимы в воде, а фибриллярные — нерастворимы; сшитые полимеры не растворяются ни в воде, ни в других растворителях, они могут только набухать в той или иной степени.

11). Классификация полимеров по отношению к нагреванию

Термопластичные полимеры (термопласты), которые обратимо размягчаются при нагревании и затвердевают при охлаждении, в пластичном состоянии таким полимерам можно придать любую форму, которая сохранится при охлаждении (полиэтилен, полипропилен, полиметилметакрилат, полистирол, полиамиды, поливинилхлорид и др.).

Термореактивные полимеры (реактопласты), необратимо затвердевающие при нагревании в результате образования поперечных сшивок, такие полимеры содержат реакционноспособные функциональные группы, которые активируются при нагревании или под действием соответствующих сшивающих агентов:



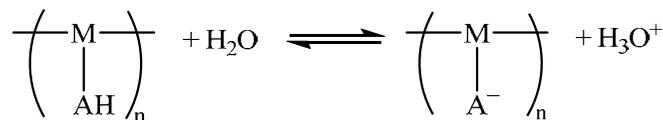
12). Классификация полимеров по отношению к электролитической диссоциации

Полимерные неэлектролиты не содержат в своём составе групп, способных к электролитической диссоциации, к ним относятся натуральный каучук, нитроцеллюлоза, полиметилметакрилат (оргстекло) и др.

Полиэлектролиты содержат в своём составе ионогенные группы, способные к электролитической диссоциации в полярных растворителях, например, в воде.

В зависимости от природы ионогенных групп полиэлектролиты делят на:

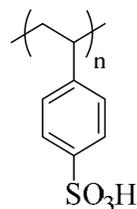
— **полиэлектролиты кислотного типа**, содержащие группы (—COOH, —SO₃OH и др.), диссоциирующие в воде с отщеплением катиона водорода H⁺ или H₃O⁺ и отрицательно заряженного макроиона (полианиона):



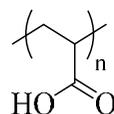
В качестве примера можно привести карбоксилированные биополимеры (окисленный крахмал и пектин), агар-агар, а также:



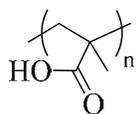
поливинил-сульфоновая кислота (сильная кислота)



полистирол-сульфоновая кислота (сильная кислота)

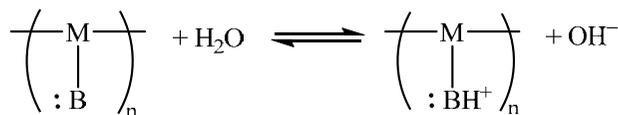


полиакриловая кислота (слабая кислота)

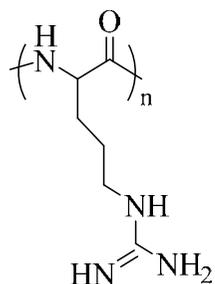


полиметакриловая кислота (слабая кислота)

— *полиэлектролиты основного типа*, содержащие группы (NH_2 , $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ и др.), диссоциирующие в воде с отщеплением гидроксид-иона OH^- и положительно заряженного макроиона (поликатиона):



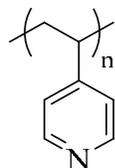
Например:



полиаргинин (сильное основание)

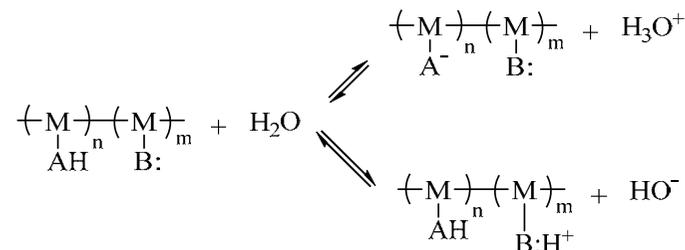


поливиниламин (слабое основание)



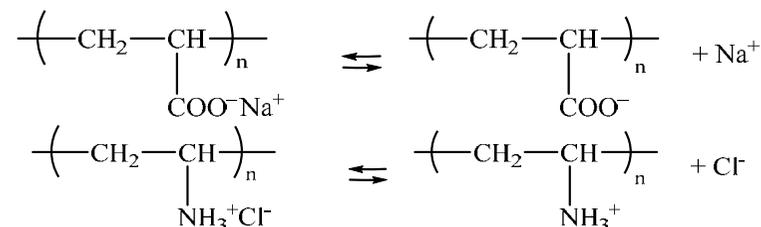
поли-4-винилпиридин (слабое основание)

— *полиамфолиты*, содержащие группы и кислотного, и основного типа:



Например, белки содержат карбоксильные и аминогруппы, нуклеиновые кислоты — фосфатные и аминогруппы, и др.;

— *полисоли* — сильные полиэлектролиты, содержащие группы солевого характера, например, полиакрилат натрия, полистиролсульфонат натрия, поливиниламмоний хлорид, а также синтетические ионообменные смолы (иониты) и др.:



13). Классификация полимеров по целевому назначению

Каучуки (эластомеры), резины — полимеры и полимерные материалы, обладающие высокоэластическими свойствами во всем диапазоне температур их эксплуатации. Например, эластомеры — это натуральный каучук, полибутадиен, полидиметилсилоксан и др. Резины — это сшитые эластомеры.

Пластики (пластмассы) — полимеры и полимерные материалы, находящиеся в период формования изделия в вязкотекучем или высокоэластическом состоянии, а при эксплуатации — в стеклообразном или кристаллическом состоянии. Например, полистирол, полиметилметакрилат и др.

Термоэластопласты — полимеры и полимерные материалы, которые в условиях эксплуатации способны к большим обратимым деформациям (подобно эластомерам), а при повышенных температурах текут подобно

термопластам. Например, *блок-сополимеры* типа АВА: А — жёсткий блок (полистирольный), В — гибкий эластомерный блок (полибутадиеновый).

Различают также волокна, плёнки и покрытия, композиционные материалы и др.

Полимеры медицинского назначения

Полимеры медицинского назначения подразделяются на группы:

- *полимеры для введения в организм* (полимеры, контактирующие с тканями и органами: одно из направлений использования полимеров в медицине — создание биоразлагаемых полимерных материалов для саморассасывающихся швов и конструкций, при их использовании пациентов не нужно оперировать повторно; ещё одна область применения — в системах доставки лекарств):

- из *полиамидов и полилактоидов* изготавливают хирургические нити, штифты и винты;

- *сополимеры малеинового ангидрида* используют для пролонгации и создания систем для контролируемой доставки лекарственных веществ;

- *полилактид* — один из самых биологически совместимых и экологичных материалов для 3D принтеров;

- из *полиуретанов* изготавливают камеры искусственного сердца;

- *силиконы* (полисилоксаны) необходимы при косметических операциях на лице, молочных железах, для изготовления катетеров, клапанов сердца, плёнок для защиты поверхности кожи при ожогах, а также нейроимплантов;

- *хитозан*, на основе которого разработана клеящаяся плёнка толщиной в десятки нанометров, предназначенная для быстрого заживления внутренних ран;

- *силиконы, полиамиды, полиэфиры, полиуретаны* и гидрогели для инкапсулирования лекарственных веществ;

- *полимеры, не предназначенные для введения в организм* и не контактирующие с органами и тканями:

- *полиэтилен* высокой плотности либо *полипропилен* используют в качестве материала флаконов для хранения лекарств, шприцы одноразовые;

- сополимер *этилена и винилового спирта*, благодаря барьерным свойствам по отношению к кислороду, используют в качестве упаковки;

- полимерные циклические *полиолефины* используют в качестве материала для предварительно заполненных медицинских шприцев;

- *поливинилхлорид* с пластификатором используют в различных медицинских приборах для создания трубок для подачи крови в приборы

диализа или насыщения её кислородом; поливинилхлорид без пластификатора применяют для изготовления контейнеров для хранения донорской крови и плазмы;

- модифицированную *целлюлозу*, а также *полисульфоны* и *полиарилсульфоны* используют для изготовления мембран для гемодиализа.

2. Способы получения полимеров

Полимеры могут быть получены из низкомолекулярных веществ с помощью реакций полимеризации или поликонденсации.

Полимеризация — цепной процесс образования полимера путём многократного последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активным центрам в растущей молекуле полимера, происходящий без выделения низкомолекулярных продуктов в результате раскрытия ненасыщенных связей ($C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$, $C=S$ и др. гетероатомы) или циклов в молекулах мономера. В зависимости от механизма активации процесса полимеризации (природы активного центра) различают: радикальную, ионную (катионную и анионную) и ионно-координационную полимеризацию.

Стадии цепного процесса:

- **иницирование** — превращение малого числа молекул мономера в активные центры, которые способны в дальнейшем присоединять молекулы мономера;

- **рост цепи** — многократно повторяющийся акт присоединения молекул мономера к растущему активному центру;

- **реакция обрыва** — ограничение материальной и кинетической цепей, т.е. гибель активных центров;

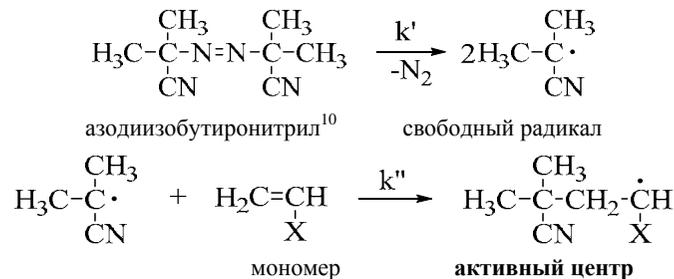
- **реакция передачи цепи** — перенос активного центра с растущего активного центра на другую частицу — передатчик цепи (растворитель, мономер, инициатор или катализатор, получаемый полимер, примесь). Образующаяся в результате реакции передачи цепи новая частица может вновь инициировать полимеризацию, т.е. при реакции передачи цепи происходит ограничение только материальной цепи, но не кинетической цепи.

2.1. Радикальная полимеризация

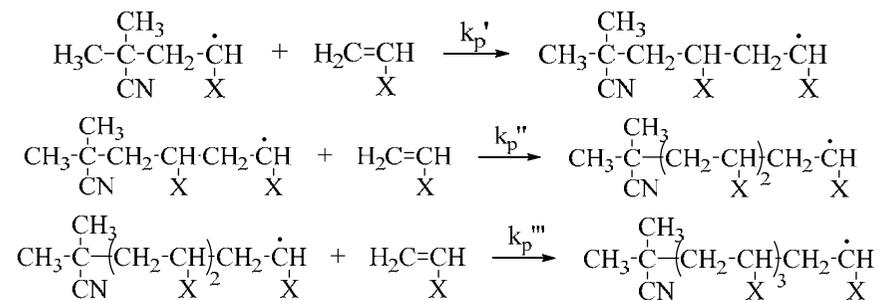
Радикальная полимеризация — цепной процесс, в котором растущие активные центры являются свободными радикалами (частицы, несущие неспаренные электроны), а акт роста — гомолитической реакцией. Обра-

зовавшийся радикал реагирует с π-электронной плотностью, например, двойной связи молекулы мономера и, присоединяясь к ней, образует новый радикал, способный к дальнейшему взаимодействию с исходным мономером или мономерами, затем происходит многостадийная реакция роста цепи.

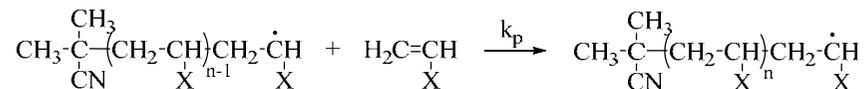
Инициирование (зарождение цепи):



Рост цепи:

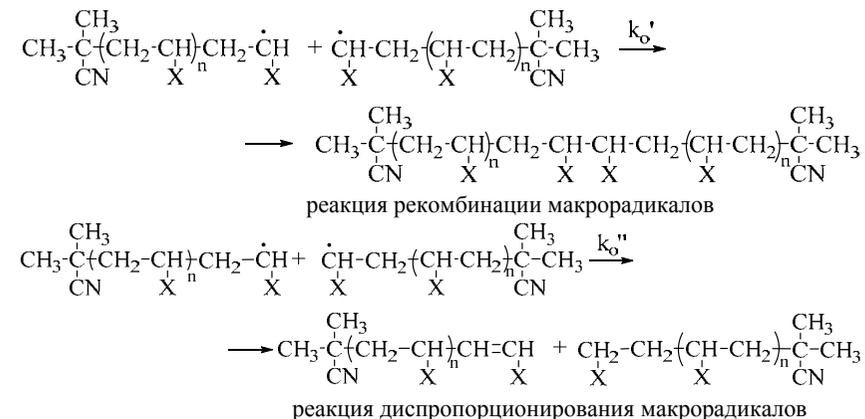


или в общем виде:

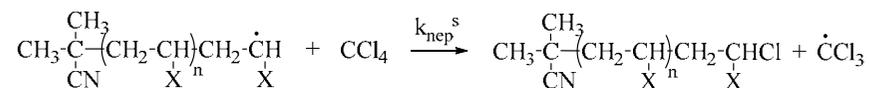


¹⁰Инициатор — вещество, которое распадается при определённых условиях (температура, свет) на свободные радикалы, которые реагируют с молекулами мономера. Наиболее распространённые инициаторы радикальной полимеризации — азосоединения, пероксиды и гидропероксиды.

Обрыв цепи (реакция прекращается путём рекомбинации или диспропорционирования макрорадикалов):



Передача цепи (на примере реакции передачи цепи на растворитель):



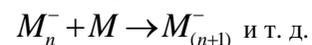
Мономеры, полимеризующиеся по радикальному механизму, — это соединения с кратной связью C=C: виниловые мономеры CH₂=CH-X, винилиденвые мономеры CH₂=C(X)-Y (где X, Y: Alk, Ar, Hal, COOH, COOR, OCOR, CN, CONH₂, CH=CH₂), этилен¹¹. При полимеризации аллиловых мономеров CH₂=CH-CH₂-X (X: Hal, OH, COOR) и виниловых эфиров CH₂=CH-O-R по радикальному механизму образуются олигомерные продукты. Не полимеризуются по радикальному механизму виниленовые мономеры CHX=CHX (за исключением X: F), соединения с кратной связью C=гетероатом, циклические мономеры и высшие α-олефины.

¹¹Радикальную полимеризацию этилена проводят при высоком давлении и получают разветвлённый полиэтилен низкой плотности — LDPE (low-density polyethylene). При проведении ионно-координационной полимеризации этилена в присутствии катализаторов Циглера — Натта при пониженном давлении получают линейный полиэтилен высокой плотности — HDPE (high-density polyethylene).

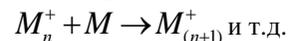
2.2. Ионная полимеризация

При ионной полимеризации активными промежуточными продуктами являются заряженные частицы (ионы, ионные пары и сильно поляризованные комплексы). Различают катионную и анионную полимеризацию, также ионно-координационную полимеризацию (анионно-координационную и катионно-координационную).

Анионная полимеризация — цепной процесс, в котором концевой атом растущей цепи несёт полный или частичный отрицательный заряд, рост цепи — гетеролитическая реакция. Реакцию роста цепи в общем виде можно изобразить следующим образом:



Катионная полимеризация — цепной процесс, в котором концевой атом растущей цепи несёт полный или частичный положительный заряд, рост цепи — гетеролитическая реакция. Реакцию роста цепи в общем виде можно изобразить следующим образом:



Ионно-координационная полимеризация — цепной процесс, в котором противоион, входящий в состав активного центра, принимает участие в акте роста цепи, образуя с присоединяющейся молекулой мономера координационный комплекс или циклическое переходное состояние. Ионно-координационная полимеризация является стереоселективной и позволяет получать *цис*- или *транс*-изомеры (см. классификацию полимеров 7).

Ионная полимеризация протекает в присутствии инициаторов/катализаторов, способствующих образованию ионов. Основная роль инициаторов/катализаторов полимеризации — создание активных центров, на которых осуществляется рост макромолекулы. При катионной полимеризации катализаторами служат соединения, являющиеся акцепторами электронов: протонные кислоты H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$; реагенты/катализаторы Фриделя — Крафтса (BF_3 , $AlCl_3$, $SnCl_4$) в присутствии доноров протонов (H_2O , $HNaI$, спирты) или галогеналкилов. При анионной полимеризации инициаторами могут быть соединения, способные отдавать электроны — доноры электронов: металлы I и II групп, их алкилы, арилы, алкоксиды, амиды; слабые основания (гидроксиды, амины, фосфины). В отличие от радикальной и анионной полимеризации, в которых используют термин «инициаторы» (поскольку фрагмент инициатора остаётся в структуре основной цепи полимера), в случае катионной полимеризации преимуще-

ственно используют термин «катализаторы», поскольку в ряде случаев их удалось регенерировать (выделить в исходном виде) после реакции.

В случае ионно-координационной полимеризации используют катализаторы Циглера — Натта, представляющие собой каталитические системы, состоящие из катализатора — соединения переходного металла IV–VI группы (преимущественно галогениды), и сокатализатора — металлоорганического соединения I–III группы (*n*-бутиллитий или триалкилалюминий). Немецкий химик Карл Циглер и итальянский химик Джулио Натта получили в 1963 г. Нобелевскую премию за открытие данных катализаторов полимеризации алкенов.

Мономеры, полимеризующиеся по анионному механизму:

- 1) соединения с кратной связью $C=C$, а именно олефины с ярко выраженными электроноакцепторными свойствами $CH_2=C(X)-Y$ (где X: NO_2 , $COOR$, CN , C_6H_5 , $CH=CH_2$; Y: H, Alk, некоторые заместители типа X);
- 2) соединения с кратной связью $C=$ гетероатом (альдегиды, кетоны);
- 3) циклические мономеры (3–5-членные циклические сложные эфиры (лактоны) и циклические амиды (лактамы). У галогенсодержащих ненасыщенных мономеров наблюдается ограниченная способность к анионной полимеризации.

Мономеры, полимеризующиеся по катионному механизму:

- 1) соединения с кратной связью $C=C$, а именно олефины с ярко выраженными электронодонорными свойствами, 1,1-дизамещенные этилены, стирол, диены-1,3, простые виниловые эфиры;
- 2) соединения с кратной связью $C=$ гетероатом (альдегиды, кетоны);
- 3) циклические соединения (активность мономеров повышается с увеличением напряжённости цикла: циклоалканы, циклические простые эфиры, лактоны и лактамы).

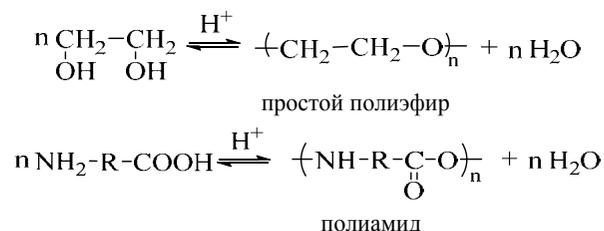
Стоит отметить, что этилен, стирол и диены-1,3 можно заполимеризовать как с помощью радикальных инициаторов, так и с помощью катионных катализаторов или анионных инициаторов. Ацетилен (соединение с тройной связью $HC\equiv CH$) можно заполимеризовать только с помощью катализаторов ионно-координационной полимеризации. Альдегиды и кетоны, а также циклические мономеры вступают в реакции полимеризации по анионному или катионному механизму в зависимости от типа используемого инициатора/катализатора.

2.3. Поликонденсация

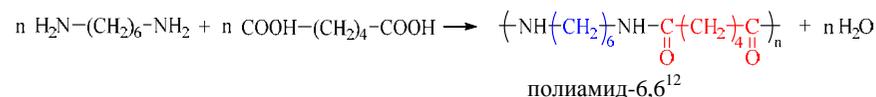
Полимеры могут также быть получены в результате реакции поликонденсации.

Поликонденсация — реакция образования полимеров в результате ступенчатого взаимодействия функциональных групп многофункциональных соединений, т. е. рост макромолекул происходит путём химического взаимодействия функциональных групп молекул мономеров друг с другом и с *n*-мерами, накапливающимися в ходе реакции, а также молекул *n*-меров между собой: *n*-мер + *m*-мер → (*n* + *m*)-мер.

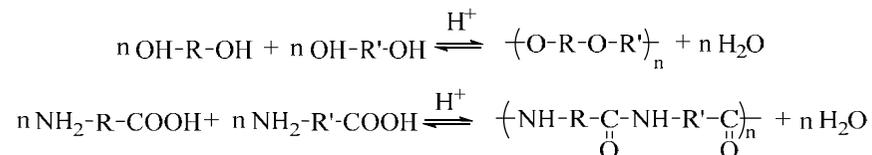
Различают гомополиконденсацию, в которой участвует один мономер, содержащий минимум две функциональные группы, например:



гетерополиконденсацию, в которой участвуют два разных мономера, каждый из которых содержит одинаковые функциональные группы, реагирующие только с функциональными группами другого мономера, например:

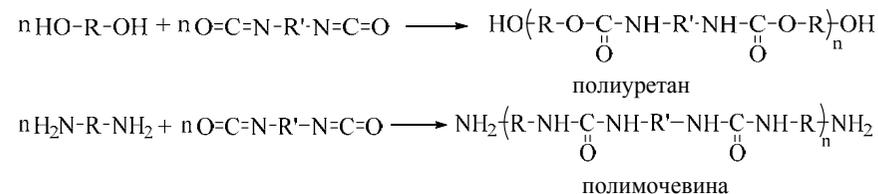


и сополиконденсацию, в которой участвует два разных мономера, каждый из которых способен вступать в реакцию гомополиконденсации, например:

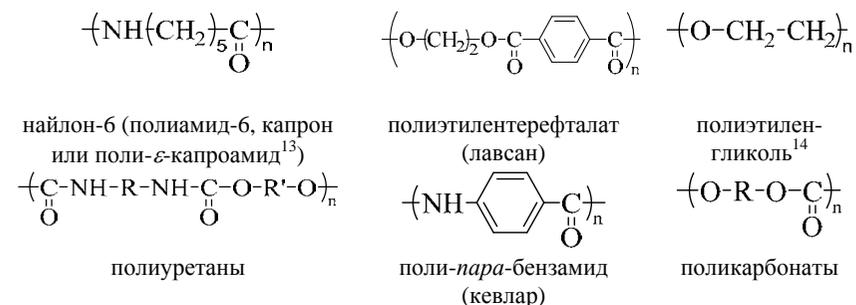


¹²Полиамид-*x*,*y*, т. е. *x* — число углеродных атомов в звеньях цепи, образованных диаминами, *y* — число углеродных атомов в звеньях цепи, образованных кислотами.

Отдельно стоит отметить реакцию полиприсоединения, в процессе которой выделения побочного НМС не происходит:



Примеры полимеров конденсационного типа:

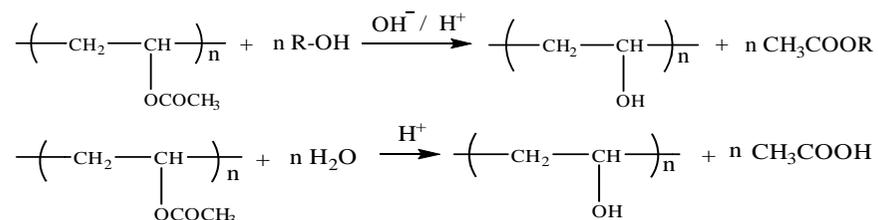


Кроме процессов полимеризации и поликонденсации для получения полимеров с заданными свойствами используют *полимераналогичные превращения* — химические реакции макромолекул с НМС, в процессе которых изменяется природа функциональных групп полимера, но сохраняется длина и строение скелета основной цепи, в этом случае в готовые полимеры вводят новые функциональные группы или старые группы замещают новыми. Реакции, приводящие к полимераналогичным превращениям полимеров, широко используются для химической модификации природных и синтетических полимеров, например, модифицированная целлюлоза используется при промышленном производстве искусственных волокон, в частности, вискозы. С помощью полимераналогичных превращений по-

¹³Поли-*ε*-капроамид получают с помощью ионной полимеризации с раскрытием цикла из *ε*-капролактама, а полиамид-6 — с помощью реакций поликонденсации.

¹⁴Полиэтиленгликоль получают с помощью реакций поликонденсации (ММ до 40 тыс., воскообразные продукты). Полиэтиленоксид имеет точно такую же структуру, но ММ может быть уже до 10 млн (твёрдый термопластичный полимер), который получают с помощью ионной полимеризации с раскрытием цикла из окиси этилена.

лучают поливиниловый спирт¹⁵ и его производные в результате гидролиза, алкоголиза или аминолиза сложноэфирных связей в макромолекуле поливинилацетата:



3. Молекулярная масса полимеров

ММ¹⁶, являющаяся одной из основных характеристик любого вещества, для полимера приобретает особый смысл, так как она служит характеристикой длины макромолекулы. Следует отметить принципиальное различие ММ полимера и ММ НМС. Для синтетических полимеров (см. классификацию полимеров) не выполняется закон постоянства состава, так как они, как правило, состоят из макромолекул с различной ММ (а иногда и разного строения) и представляют собой смеси полимергомологов¹⁷, поэтому эти полимеры являются полидисперсными (см. рис. 3).



Рис. 3. Пример монодисперсного и полидисперсного полимеров

¹⁵Получение поливинилового спирта реакцией полимеризации невозможно, так как виниловый спирт, являясь неустойчивым промежуточным продуктом гидратации ацетилена, изомеризуется с образованием альдегида.

¹⁶Согласно ИЮПАК, молярная масса — это масса вещества, делённая на его количество, единица измерения — г/моль. Относительная ММ — отношение средней массы вещества согласно его формуле к 1/12 массы атома ¹²С, безразмерная величина. В данном пособии под ММ понимается относительная ММ, т. е. безразмерная величина.

¹⁷Полимергомологами называют ряд полимерных веществ одинакового строения, отличающиеся только ММ.

ММ синтетических полимеров, определённые различными методами, представляют собой не постоянные величины, как у НМС, а имеют среднестатистические значения и зависят от того, какой способ усреднения был применён. В зависимости от способа усреднения различают следующие ММ полимеров.

Среднечисловая ММ (усреднение по числу макромолекул) — отношение массы полимера к общему числу его макромолекул:

$$\overline{M}_n = \frac{m}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (1),$$

где m — масса полимера, N_i — число макромолекул с ММ M_i .

Среднечисловую ММ находят методами, которые позволяют определить количество частиц в исследуемом растворе полимера, а именно:

- *осмометрический* метод (измерение осмотического давления разбавленных растворов полимеров);
- *гель-проникающая хроматография* (основан на различной способности макромолекул (отличающихся размерами) проникать в поры неподвижной фазы);
- *метод определения концевых групп* (определение количества концевых групп может быть как с помощью химических методов, например, титрование, так и с помощью физических, например, ЯМР-, ИК-спектроскопия, введение радиоактивных меток);
- *криоскопический* метод (измерение депрессии (уменьшения) температуры замерзания раствора)¹⁸;
- *эбулиоскопический* метод (измерение повышения температуры кипения раствора)¹⁹.

Среднемассовая (средневесовая) ММ (усреднение по массам фракций) учитывает долю каждой фракции с ММ M_i :

$$\overline{M}_w = \sum \omega_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2),$$

¹⁸Методы криоскопии и эбулиоскопии подходят преимущественно для НМС, в случае полимеров применение данных методов возможно только для образцов с относительно низкой ММ. Для большинства полимеров эти методы мало пригодны.

$$\omega_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \quad (3),$$

где ω_i — массовая доля фракции макромолекул с ММ M_i .

Среднемассовую (средневесовую) ММ находят методами, использующими свойства, которые зависят от размеров и массы частиц, к ним относятся:

— *методы светорассеяния* (определение интенсивности рэлеевского рассеяния в зависимости от длины волны падающего света и угла наблюдения);

— *гель-проникающая хроматография*;

— *седиментационный метод* (измерение скорости оседания частиц под действием силы тяжести или центробежной силы, определение констант седиментации и диффузии, определение седиментационной ММ или M_{SD}).

Средневязкостная ММ зависит от формы макромолекул и их гибкости, то есть от параметров, которые влияют на вязкость, и учитывает тот факт, что макромолекулы большего размера делают раствор более вязким, поэтому она и называется средневязкостной ММ, или M_η .

Средневязкостная ММ рассчитывается по формуле:

$$\overline{M}_\eta = \left[\sum f_i \cdot M_i^\alpha \right]^{1/\alpha} \quad (4),$$

где α — эмпирический параметр (см. уравнение Марка — Куна — Хауинка, раздел 5.3), f_i — массовая доля фракции с данной ММ M_i .

Z-средняя ММ, в отличие от предыдущих масс, не имеет ясного физического смысла:

$$M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad (5),$$

где N_i — количество макромолекул в фракции с ММ M_i . Z-средняя ММ определяется методом равновесного ультрацентрифугирования¹⁹.

Необходимо учесть, что способ усреднения устанавливается в зависимости от возможностей проводимых измерений, то есть от метода определения ММ (см. раздел 5). Ни одна из средних ММ не отражает истинного молекулярного состояния образца, поэтому обычно для характеристики

¹⁹Ультрацентрифугирование — метод разделения и исследования полимеров, вирусов и субклеточных частиц под действием центробежной силы высокоскоростных роторов с частотой вращения 20000–60000 об/мин и выше.

синтетических полимеров используют распределение по ММ (рис. 4). Кривая 1 соответствует так называемому узкому молекулярно-массовому распределению (ММР), когда основная масса полимера содержит фракции с конкретной ММ, а доля фракций с меньшими или большими значениями ММ значительно ниже. Кривые 2 и 3 соответствуют широкому ММР, когда количество фракций с близкими значениями ММ велико. На кривой 3 можно выделить две преобладающие фракции.

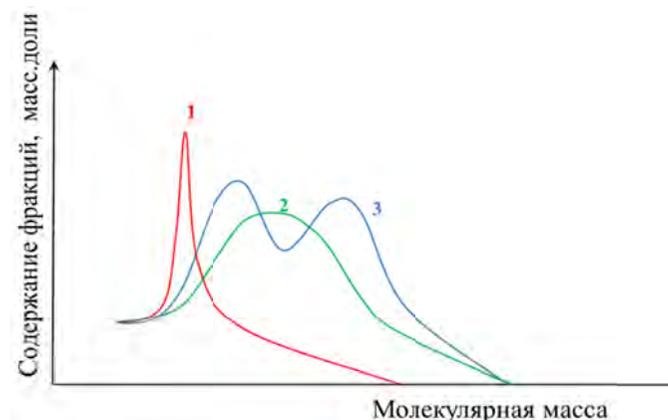


Рис. 4. Дифференциальные кривые ММР трёх основных видов: 1 — узкое ММР, 2 — широкое ММР, 3 — бимодальное ММР

Дисперсность (коэффициент полидисперсности)

Часто для оценки молекулярно-массового (молекулярно-весового) распределения полимеров рассчитывают коэффициент полидисперсности (D)²⁰, который характеризует степень однородности макромолекул:

$$D = \frac{M_w}{M_n} \geq 1 \quad (6).$$

Очевидно, что, если значение D близко к единице, то данный полимер является монодисперсным, то есть состоит из макромолекул одинаковой длины. Однако обычно коэффициент полидисперсности синтетических полимеров принимает значение больше единицы, потому что среднемассовая ММ очень чувствительна к присутствию более тяжёлых (более

²⁰Согласно ИЮПАК, «Dispersity» (D) — дисперсность. Однако в русскоязычной литературе часто используют термин «коэффициент полидисперсности».

высокомолекулярных) фракций, и её значение больше значения средне-числовой ММ: $\overline{M}_w > \overline{M}_n$.

При узком распределении ММ макромолекул D принимает значение в интервале (1,01–1,05). В промышленности чаще всего получают синтетические полимеры с достаточно высоким коэффициентом полидисперсности, который зависит от метода получения полимера.

Можно выделить следующие **основные отличия полимеров от НМС**:

— относительно большая ММ, которая является величиной средне-статистической, т.е. усреднённой по отношению к ММ отдельных макромолекул;

— полидисперсность (по длине цепи, степени разветвлённости (для разветвлённых полимеров), химическому составу звеньев (для сополимеров));

— как правило, аномально низкая энтропия, вызванная связыванием атомов или групп атомов в полимерную цепь;

— отсутствие парогазового агрегатного и фазового состояний (вследствие сильного суммарного межмолекулярного взаимодействия у полимеров их гипотетическая температура кипения выше температуры разложения, поэтому они могут пребывать только в конденсированном состоянии);

— высокоэластичность при больших обратимых деформациях (каучук и резина) и вязкоупругость (сочетание обратимой и необратимой (течение) деформаций, т. е. свойства твёрдого тела и жидкости);

— способность полимеров к набуханию при растворении;

— зависимость физико-химических свойств и физико-механических показателей от геометрической формы и структуры макромолекул;

— дробное поведение макромолекул в химических реакциях (могут реагировать как мономерные звенья или участки цепи (полимераналогичные превращения), так и макромолекулы в целом (деструкция)).

4. Физико-химические закономерности образования растворов полимеров

Термодинамика процесса образования растворов полимеров

Рассмотрим растворение образца полимера с позиций термодинамики. Растворение полимера протекает самопроизвольно, если имеется сродство между компонентами раствора. Термодинамическим критерием са-

мопроизвольности процесса является отрицательное изменение энергии Гиббса смешения:

$$\Delta G = (G_{p-ра} - \Sigma G_{комп.}) < 0 \quad (7),$$

где $G_{p-ра}$ — энергия Гиббса раствора; $\Sigma G_{комп.}$ — сумма энергий Гиббса компонентов до растворения.

С учётом

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8),$$

где $\Delta H = H_{p-ра} - \Sigma H_{комп.}$ и $\Delta S = S_{p-ра} - \Sigma S_{комп.}$ — изменения энтальпии и энтропии системы при растворении, соответственно, можно сделать вывод, что самопроизвольное растворение полимера возможно в следующих случаях:

1) $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$ — *экзотермическое растворение, сопровождающееся увеличением энтропии*. Этот случай имеет место, если энергия взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между одинаковыми.

2) $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, при $|\Delta H| > |T\Delta S|$ — *экзотермическое растворение, сопровождающееся уменьшением энтропии*. В качестве примера можно привести растворение полярных полимеров в полярных растворителях. Энтропия уменьшается за счёт иммобилизации растворителя в сольватных оболочках макромолекул.

(При повышении температуры, когда $|\Delta H| \leq |T\Delta S|$, происходит расслоение системы).

3) $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, при $|\Delta H| < |T\Delta S|$ — *эндотермическое растворение за счёт возрастания энтропии*. Данный случай наблюдается при растворении полимеров с гибкими макромолекулами в неполярных растворителях.

(При понижении температуры, когда $|\Delta H| \geq |T\Delta S|$, в системе наблюдается расслоение).

4) $\Delta H = 0$ и $\Delta S > 0$ — *атермическое (без выделения и поглощения теплоты) растворение за счёт возрастания энтропии*. Данный случай является редким и наблюдается, например, при растворении полиизобутилена в изооктане либо, когда полимер растворяется в своём гидрированном мономере: поливинилацетат в этилацетате, полиметилметакрилат в метилизобутирате. Однако в случае, например, системы полистирол–этилбензол наблюдается экзотермическое растворение, а для системы поливиниловый спирт–этиловый спирт — эндотермическое растворение, что объясняют различной плотностью упаковки молекул растворителя и полимера.

Отмеченные выше особенности обусловлены огромной разницей в размерах смешиваемых компонентов: полимера и низкомолекулярного растворителя. Следствием большого различия в скоростях диффузии макромолекул и молекул низкомолекулярной жидкости является набухание — первая стадия растворения полимера.

Набухание

Набухание — это самопроизвольный процесс поглощения растворителя образцом полимера, сопровождающееся увеличением его массы и объёма. Переход макромолекул в фазу растворителя вследствие их большой ММ происходит очень медленно, а молекулы низкомолекулярного растворителя быстро проникают в фазу полимера и, взаимодействуя с лиофильными группами, раздвигают цепи полимера, увеличивая его объём (рис. 5). Набухший полимер представляет собой раствор низкомолекулярного растворителя в полимере.

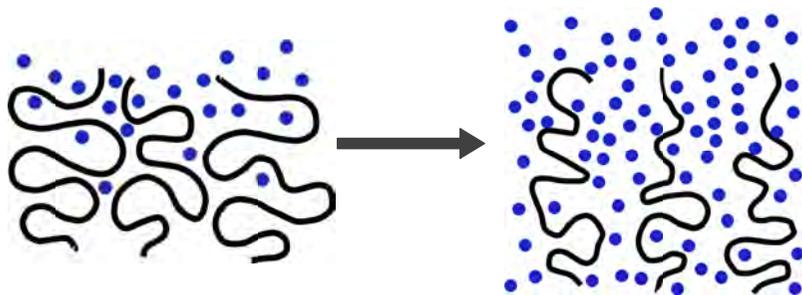


Рис. 5. Проникновение молекул низкомолекулярного растворителя между цепями полимера, приводящее к увеличению массы и объёма образца полимера

Степень набухания (α) вычисляют либо по изменению объёма, либо по изменению массы:

$$\alpha_v = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (9),$$

где V и V_0 — объёмы набухшего и исходного образца полимера.

$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (10),$$

где m и m_0 — массы набухшего и исходного образца полимера.

На степень набухания и растворение полимеров (рис. 6) влияют следующие факторы:

1. *Природа полимера и растворителя.* Чем больше сродство полимера к растворителю, тем интенсивнее протекает набухание (ограниченное или неограниченное) и растворение. Если звенья макромолекулы и растворителя сильно различаются по полярности, то ни набухания, ни растворения не происходит. Полярные биополимеры (белки, полисахариды и нуклеиновые кислоты) лучше набухают в воде, чем в менее полярных растворителях. Хорошая растворимость в воде белков, полисахаридов, фосфатов обусловлена, главным образом, присутствием пептидных, эфирных, карбоксильных, карбонильных, спиртовых и аминогрупп. Кроме того, на набухание влияет также жёсткость макромолекул — жёсткие молекулы даже в подходящем растворителе практически не набухают (рис. 6, кривая 1).

При ограниченном набухании (рис. 6, кривая 2) степень набухания достигает предельного значения и в дальнейшем не зависит от времени. При ограниченном набухании цепи макромолекул полностью не отделяются друг от друга. Так набухают амилоза и желатина в холодной воде, так как в этих полимерах достаточно сильны межмолекулярные взаимодействия, поэтому при низкой температуре молекулы воды не способны полностью разобщить эти макромолекулы, и происходит лишь частичное их освобождение. Ограниченно также набухают сшитые полимеры, причём степень набухания зависит от степени сшивки.

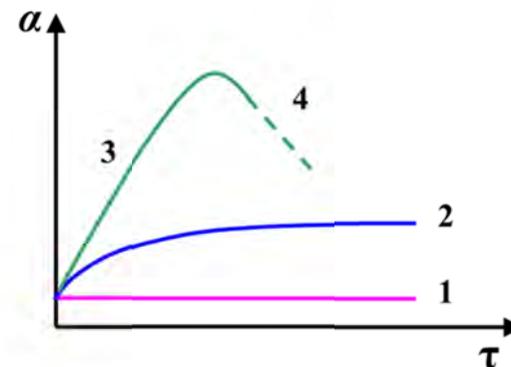


Рис. 6. Зависимость степени набухания полимера (α) от времени контакта с растворителем (τ). 1 — отсутствие набухания и растворения; 2 — ограниченное набухание образца полимера, не содержащего низкомолекулярных фракций; 3 — неограниченное набухание; 4 — растворение

Набухание, самопроизвольно переходящее в растворение, называется *неограниченным набуханием* (рис. 6, кривая 3, 4). С изменением внешних условий ограниченное набухание может перейти в неограниченное и наоборот. В горячей воде амилоза и желатина набухают неограниченно и набухание постепенно переходит в растворение.

2. *ММ полимера.* Чем больше ММ полимера, тем больше энергия взаимодействия между цепями, следовательно, для отделения длинных цепей друг от друга требуется большая энергия, чем для разделения коротких, поэтому при увеличении ММ полимера его способность к набуханию и растворению уменьшается.

3. *Гибкость полимерной цепи.* Механизм набухания/растворения полимеров заключается как в отделении полимерных цепей друг от друга, так и в диффузии полимерных цепей целиком или их частей в фазу растворителя. Гибкая полимерная цепь может перемещаться по частям, её сегменты (звенья) могут обмениваться местами с молекулами растворителя, что не требует больших затрат энергии, в отличие от жёстких полимерных цепей, которые могут перемещаться только целиком. Как правило, аморфные полимеры с гибкими цепями неограниченно набухают и растворяются.

4. *Температура.* В зависимости от природы полимера и растворителя степень набухания может либо увеличиваться, либо уменьшаться. Для рассмотрения данного вопроса приведём два типа диаграмм растворимости полимеров с верхней критической температурой растворения (ВКТР) и нижней критической температурой растворения (НКТР) (рис. 7).

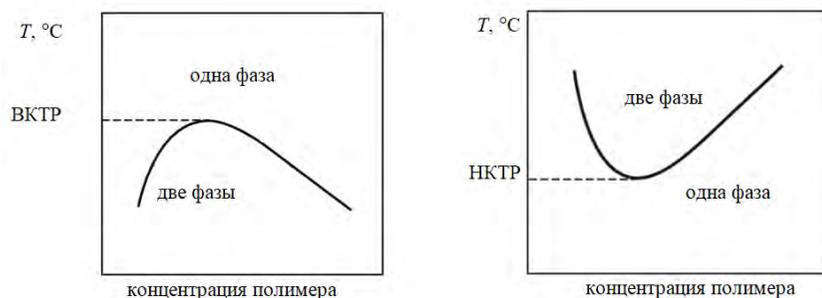


Рис. 7. Фазовые диаграммы для двухкомпонентных систем полимер — растворитель

ВКТР — минимальная температура, выше которой фазовое расслоение раствора не наблюдается ни при какой концентрации полимера и которая характерна для эндотермического растворения $\Delta H > 0$, сопровожда-

ющегося увеличением энтропии $\Delta S > 0$. Например, системы полистирол–циклогексан, полиизобутилен–бензол. НКТР — максимальная температура, ниже которой фазовое расслоение раствора не наблюдается ни при какой концентрации полимера, и которая характерна для экзотермического растворения $\Delta H < 0$, сопровождающегося уменьшением энтропии и $\Delta S < 0$. Например, поливиниловый спирт–вода, нитроцеллюлоза–этанол. Существуют также системы полимер–растворитель, которые характеризуются одновременно и ВКТР, и НКТР. Например, полипропиленоксид–вода (НКТР < ВКТР), поливинилацетат–этилацетат, полиэтилен–алканы (НКТР > ВКТР).

Стоит особо подчеркнуть, что если в полимере есть пространственная сетка, образованная химическими связями, то цепи ни при каких температурах (ниже температуры разложения полимера) не могут быть разделены.

5. *Плотность упаковки макромолекул.* Более рыхлая упаковка улучшает растворимость и наоборот.

6. *Фазовое состояние полимера.* Кристаллические полимеры, как правило, растворяются хуже, чем аморфные — сначала их нужно нагреть до температур, близких к плавлению.

7. *pH среды.* Влияние pH среды на набухание связано с изменением заряда макромолекулы — появление заряда у макромолекул приводит к увеличению их степени гидратации и усилению электростатического отталкивания. Минимум степени набухания полиамфолитов, например белков, лежит в области их изоэлектрической точки (pI), так как в этом случае суммарный заряд макромолекулы равен нулю, полярные группы, в основном, находятся в неионизованном состоянии, степень их гидратации минимальна, и гибкая макромолекула сворачивается в клубок с довольно плотной упаковкой. Зависимость степени набухания полиамфолитов от pH раствора часто имеет седловидный характер с двумя максимумами (рис. 8). При небольшом отклонении pH от pI благодаря одноимённому заряду сегментов, они стремятся распрямиться, одновременно растёт толщина гидратной оболочки. В сильно кислой и сильнощелочной средах макромолекула снова сворачивается в клубок (при увеличении объёмной концентрации ионов из-за стерического фактора уменьшается степень ионизации ионогенных групп и, соответственно, толщина гидратной оболочки), причём этот процесс может сопровождаться денатурацией (например, в случае белков).

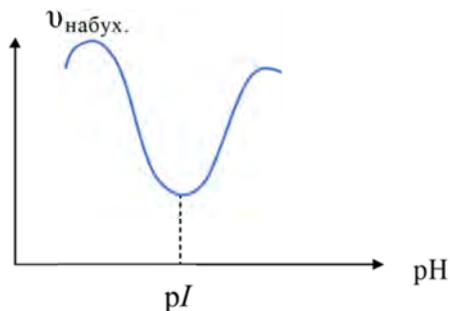


Рис. 8. Зависимость степени набухания от pH среды для образца полиамфолита

8. *Влияние присутствия низкомолекулярных электролитов.* Хорошо гидратирующиеся ионы низкомолекулярных электролитов затрудняют процесс набухания полимера. Чем больше степень гидратации ионов низкомолекулярных электролитов (рис. 9), тем меньше степень набухания образца полимера.

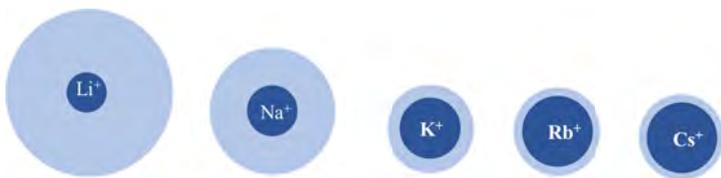


Рис. 9. Изменение толщины гидратной оболочки при изменении радиуса иона в ряду катионов щелочных металлов

9. *«Возраст» образца полимера.* Со временем полимерная сетка может стягиваться, и происходит выпрессовывание растворителя, поэтому степень набухания образца полимера также зависит от его возраста.

5. Методы определения молекулярной массы полимеров

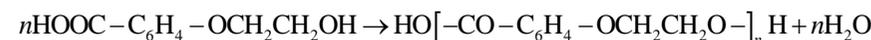
Определение ММ полимеров проводят только в разбавленных растворах, в которых макромолекулы находятся на расстоянии, заметно превышающем их собственные размеры (см. истинные растворы полимеров в главе 6). Методы определения ММ полимера могут быть разделены на четыре группы: методы концевых групп, термодинамические, молекулярно-кинетические и оптический методы.

5.1. Методы концевых групп

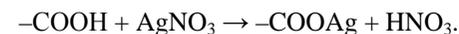
Методы концевых групп подразделяют на химические, спектроскопические и радиационные.

Химические методы основаны на взаимодействии химически активных концевых групп полимеров со специально подобранным реагентом. Данные методы используются в том случае, если в макромолекуле имеется известное, строго определённое количество реакционноспособных групп. Химический метод в основном используется для анализа линейных полимеров, полученных поликонденсацией. Концевые группы (гидроксильные, карбоксильные, аминогруппы и др.) определяют, например, титрованием. Так, полиамид, полученный из двухосновной кислоты и диаминна, содержит на концах цепи свободные аминогруппы или карбоксильные группы, которые можно титровать кислотой или щёлочью соответственно.

Допустим, что синтез полимера на основе *n*-гидроксиэтоксibenзойной кислоты протекает по схеме:



и при определении концевых карбоксильных групп на титрование 3,0012 г полимера было израсходовано 2,6 мл 0,01 н раствора AgNO_3 . Концевыми группами в этом полимере являются $-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$. При взаимодействии $-\text{COOH}$ с Ag^+ образуются труднорастворимые соли:



Рассчитаем количество эквивалентов (*n*) карбоксильных групп:

$$n(-\text{COOH}) = \frac{2,6 \cdot 0,01}{1000} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль}.$$

Так как количество концевых групп $-\text{COOH}$ равно количеству гидроксильных групп, то общее количество эквивалентов концевых групп составит $2 \cdot 2,6 \cdot 10^{-5} = 5,2 \cdot 10^{-5}$ моль.

$$\text{Тогда } M_n = \frac{3,0012}{5,2 \cdot 10^{-5}} = 1,15 \cdot 10^5 \text{ г/моль}.$$

Спектроскопические/спектрометрические методы. Например, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия MALDI-TOF (временноролётная масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией).

Радиационные методы основаны на определении радиоактивности при введении специальных меток — радиоактивных концевых групп, которые вводят во время синтеза (метод «меченых» концевых групп).

5.2. Термодинамические методы

Термодинамические методы сводятся к определению мольной доли вещества в растворе известной концентрации на основании термодинамических закономерностей, характерных для разбавленных растворов. Наиболее распространён метод измерения осмотического давления.

При использовании для определения ММ полимеров осмометрического метода измеряют осмотическое давление разбавленных растворов полимеров разных концентраций, затем строят график зависимости приведённого осмотического давления (π / C) от концентрации полимера в растворе (C), выраженной в г/л, и экстраполируют экспериментальную зависимость на нулевое значение концентрации. Точка пересечения экспериментальной прямой с осью ординат соответствует RT / M_n (рис. 10).

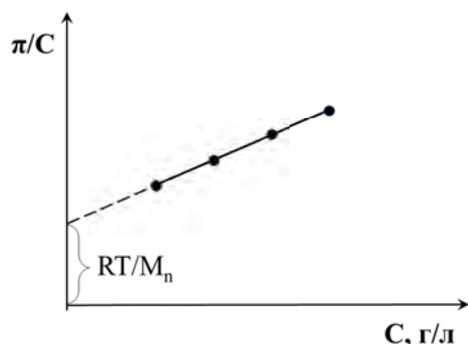


Рис. 10. Зависимость приведённого осмотического давления от концентрации полимера в растворе

Уравнение состояния полимерного раствора выглядит следующим образом:

$$\pi = RT \left[\frac{1}{M_2} C + \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) C^2 \right] \quad (11),$$

где M_1, M_2 — молярные массы растворителя и полимера соответственно; ρ_1, ρ_2 — плотности растворителя и полимера соответственно; C — весовая (массовая) концентрация полимера в объёме растворителя.

Подобно вириальным уравнениям:

$$\frac{\pi}{RT} = \sum_{i=1}^n A_i C^i \quad (12).$$

Отсюда для разбавленных и полуразбавленных растворов:

$$\frac{\pi}{RT} = A_1 C + A_2 C^2 \quad (13).$$

Приведённое осмотическое давление полимерного раствора равно:

$$\frac{\pi}{C} = RT (A_1 + A_2 C) \quad (14).$$

Физический смысл первого вириального коэффициента A_1 — это обратная среднечисленная ММ полимера. Второй вириальный коэффициент A_2 включает параметр Флори — Хаггинса (χ), т. е. параметр взаимодействия полимер–растворитель (учитывает энергетический перенос одной молекулы растворителя из объёма чистого растворителя в объём полимера).

Такие методы определения ММ, как криоскопия (основан на определении температуры замерзания раствора полимера по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя) и эбулиоскопия (основан на определении температуры кипения раствора полимера по сравнению с температурой кипения чистого растворителя), широко используемые в химии НМС, пригодны только для исследования ограниченного круга полимеров — термостабильных полимеров с низкой ММ (до 20000).

У всех полимеров за счёт цепного строения отсутствует паро-газовое состояние (вследствие сильного суммарного межмолекулярного взаимодействия у полимеров их гипотетическая температура кипения выше температуры разложения, в связи с этим они могут пребывать только в конденсированном состоянии), поэтому парциальное давление пара, измеряемое над раствором полимеров, является давлением пара только растворителя, которое всегда меньше, чем давление пара над чистым растворителем. В области предельных разбавлений, когда мольная доля растворённого вещества (не разлагающийся/не деструктурирующий при температуре кипения низкомолекулярный полимер или олигомер — см. отличия во введении) стремится к нулю, можно рассчитать ММ по уравнению:

$$\frac{P_1}{P_1^0} = \chi_1 = \frac{g_1 / M_1}{g_1 / M_1 + g_2 / M_2} \quad (15),$$

где χ_1 и M_1 — мольная доля и ММ растворителя, M_2 — ММ полимера, а g_1 и g_2 — навески растворителя и растворённого полимера.

Для определения ММ криоскопическим и эбулиоскопическим методами используют следствия из закона Рауля²¹, согласно которым понижение температуры замерзания (и повышение температуры кипения) раствора неэлектролита будет прямо пропорционально концентрации растворённого вещества:

$$\Delta t_{\text{зам}}^{\circ} = K \cdot C_m \quad (16),$$

где K — криоскопическая константа растворителя; C_m — моляльность раствора (количество молей растворённого вещества в 1000 г растворителя). Численное значение *криоскопической константы* (константы замерзания) растворителя показывает, на сколько градусов ниже замерзает бы раствор, содержащий 1 моль растворённого вещества в 1000 г растворителя, по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя. Для воды $K = 1,86$ (К·кг)/моль, т.е. все одномоляльные растворы неэлектролитов в воде замерзают при температуре, равной $-1,86$ °С.

Аналогичным образом можно записать уравнение, отражающее повышение температуры кипения раствора полимера по сравнению с чистым растворителем:

$$\Delta t_{\text{кип}}^{\circ} = E \cdot C_m \quad (17),$$

где E — эбулиоскопическая константа растворителя; C_m — моляльность раствора полимера (количество молей растворённого вещества в 1000 г растворителя). *Эбулиоскопическая константа* (константа кипения) растворителя показывает, на сколько градусов выше кипит бы раствор, содержащий 1 моль растворённого вещества в 1000 г растворителя, по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. Для воды $E = 0,512$ (К·кг)/моль, т.е. все одномоляльные растворы неэлектролитов в воде кипят при температуре на $0,512$ °С выше температуры кипения воды.

При подстановке выражения для молярной концентрации в Уравнения (16) и (17) можно получить следующие уравнения для расчёта ММ

²¹Большинство растворов полимеров не подчиняется закону Рауля (неидеальные растворы), что вызвано взаимодействием макромолекул друг с другом и с молекулами растворителя. Однако отклонение от идеального поведения убывает при разбавлении раствора. Поэтому при определении ММ полимера $\Delta t^{\circ} / C$ нужно экстраполировать на бесконечное разбавление, т.е. к нулевой концентрации.

полимера по экспериментальным криоскопическим и эбулиоскопическим данным:

$$M_B = K \frac{m_B \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \Delta t_{\text{зам}}^{\circ}} \quad (18),$$

$$M_B = E \frac{m_B \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \Delta t_{\text{кип}}^{\circ}} \quad (19),$$

где $m_{\text{р-ля}}$ — масса растворителя, г; m_B — масса растворённого вещества (полимер), г; M_B — ММ растворённого полимера.

При определении ММ полиэлектролитов необходимо использовать изотонический коэффициент Вант-Гоффа (i), учитывающий увеличение количества частиц при переходе вещества в раствор: для неэлектролитов $i = 1$; для сильных электролитов $i = n$, где n — количество ионов, на которые диссоциирует каждая формульная единица электролита; для слабых электролитов $i = 1 + \alpha(n - 1)$, где α — степень диссоциации слабого электролита.

Очевидно, что применение эбулиоскопического и криоскопического методов ограничено, так как их нельзя использовать для высокомолекулярных полимеров (например, белков и др.). Данные методы больше подходят для определения ММ НМС.

5.3. Молекулярно-кинетические методы

Молекулярно-кинетические методы основаны на перемещении макромолекул относительно молекул растворителя и сводятся к определению соответствующей силы трения, исходя из данных по изучению *седиментационного* равновесия, а также на основе данных по вязкости растворов полимеров.

Измерение вязкости жидкости проводят в специальных приборах (вискозиметрах) различных конструкций и принципа действия. В капиллярных вискозиметрах *динамическую вязкость* (коэффициент внутреннего трения) определяют по времени истечения определённого объёма жидкости через капилляр при постоянной температуре. Отношение значений динамической вязкости раствора и растворителя, измеренных при одинаковых условиях, называется *относительной вязкостью* ($\eta_{\text{отн.}}$). Для низких концентраций растворов полимеров (меньше 1 г/100 мл) отношение вязкостей выразится отношением времени истечения некоторого объёма раствора полимера (τ) к времени истечения такого же объёма растворителя (τ_0):

$$\eta_{\text{отн.}} = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{\tau}{\tau_0} \quad (20).$$

Удельная вязкость ($\eta_{\text{уд.}}$) представляет собой отношение разности вязкостей раствора полимера и растворителя к вязкости растворителя:

$$\eta_{\text{уд.}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн.}} - 1 \approx \frac{\tau}{\tau_0} - 1 \quad (21).$$

Приведённая вязкость — это отношение удельной вязкости к концентрации:

$$\eta_{\text{пр.}} = \frac{\eta_{\text{уд.}}}{C} \quad (22).$$

При увеличении концентрации полимера относительная, удельная и приведённая вязкости даже разбавленных растворов возрастают, так как при сближении макромолекул происходит их переплетение и увеличивается вероятность образования «дополнительных» связей (флуктуационной сетки зацеплений). Изменение приведённой вязкости в зависимости от концентрации в разбавленных растворах полимеров может быть описано уравнением прямой (рис. 11):

$$\frac{\eta_{\text{уд.}}}{C} = a_1 + a_2 C \quad (23),$$

где a_1 — отрезок ординаты, отсекаемой этой прямой; a_2 — тангенс угла наклона этой прямой.

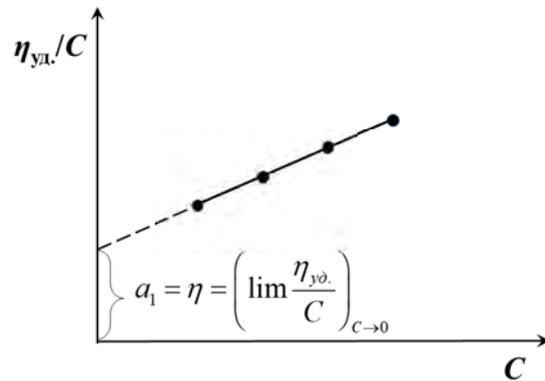


Рис. 11. Зависимость приведённой вязкости разбавленного раствора полимера от концентрации полимера

Очевидно, что свободный член уравнения (23) по физическому смыслу равен приведённой вязкости при бесконечном разведении (разбавлении):

$$a_1 = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд.}}}{C} \quad (24).$$

Эта величина характеризует увеличение вязкости, вызванное вращением отдельных макромолекул. Приведённая вязкость, экстраполированная к нулевой концентрации, получила название характеристической вязкости раствора и обозначается $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд.}}}{C} \quad (25).$$

Впервые на связь вязкости разбавленных растворов полимеров с их ММ обратил внимание Г. Штаудингер (получил Нобелевскую премию в 1953 г. за принципиально новое представление полимеров как веществ, построенных из макромолекул). Согласно его эмпирическому уравнению, при низких концентрациях растворов полимера их удельная вязкость линейно зависит от концентрации полимера:

$$\eta_{\text{уд.}} = K \overline{M}_n C \quad (26),$$

где $\eta_{\text{уд.}}$ — удельная вязкость раствора, K — эмпирический коэффициент пропорциональности, постоянный для данного гомологического ряда полимера в данном растворителе, \overline{M}_n — средневязкостная ММ растворённого полимера, C — концентрация полимера в растворе.

Для определения средневязкостной ММ используют эмпирическое уравнение Марка — Куна — Хаувинка:

$$[\eta] = K (\overline{M}_n)^\alpha \quad (27),$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора, отражающая гидродинамическое сопротивление среды потоку макромолекул данного полимера; \overline{M}_n — средневязкостная ММ растворённого полимера; K и α — постоянные, характеризующие конкретную систему полимер–растворитель, α — характеризует форму макромолекул и связан с их гибкостью и качеством выбранного растворителя ($\alpha = 0$ — глобула; $\alpha = 0,2-0,3$ — клубок в плохом растворителе (сжатые клубки); $\alpha = 0,5$ — клубок в θ -растворителе²², $\alpha = 0,6-0,8$ — клубок в хорошем растворителе (набухший клубок); $\alpha = 1,0-1,5$ — жёсткоцепные макромолекулы; $\alpha = 1,8-2,0$ — па-

²²Определение θ -растворителя приведено в главе 6.2.

лочка (стержень)). K и a определяются из градуировочного графика в координатах $[\eta] = f(M)$, построенного по данным для полимеров с известной ММ.

Метод определения среднemasсовой ММ, основанный на *седиментационном равновесии* или на приближении к нему, заключается в изучении перемещения макромолекул в растворе под действием внешних сил, в частности под действием больших центробежных ускорений, создаваемых в ультрацентрифугах со скоростью вращения ротора до 100000 об/мин. Для того чтобы частица полимера перемещалась в среде с постоянной скоростью, на неё должна действовать сила, зависящая от сопротивления среды, характеризуемого вязкостью, и от размера и формы частицы. Чаще всего в качестве такой силы служит центробежная сила, которая возникает при вращении кюветы, помещённой в ротор центрифуги. На рис. 12а показано, как выглядит распределение частиц в кювете перед началом центрифугирования и после включения центрифуги.

На рис. 12б приведён график, полученный методом обнаружения границ, который основан на наблюдении изменения показателя преломления (градиентная кривая). Составная часть с характерной скоростью осаждения проявляется на кривой в виде максимума. На графике будет столько максимумов, сколько сортов частиц находится в растворе. Если белковый препарат гомогенный, представленный одним биополимером, на кривой будет единственный максимум.

Поведение биополимеров при центрифугировании чаще всего описывают при помощи коэффициента седиментации s :

$$s = \frac{v}{\omega^2 x} \quad (28),$$

где x — расстояние от оси вращения до зоны белка; t — время; ω — угловая скорость (рад/с), $v = dx / dt$ — скорость седиментации. Это уравнение можно переписать в форме:

$$s = \frac{dx \cdot \omega^{-2}}{dt \cdot x} = \omega^{-2} \frac{d \ln x}{dt} \quad (29),$$

и после интегрирования:

$$\ln x = s\omega^2 t + \text{const} \quad (30).$$

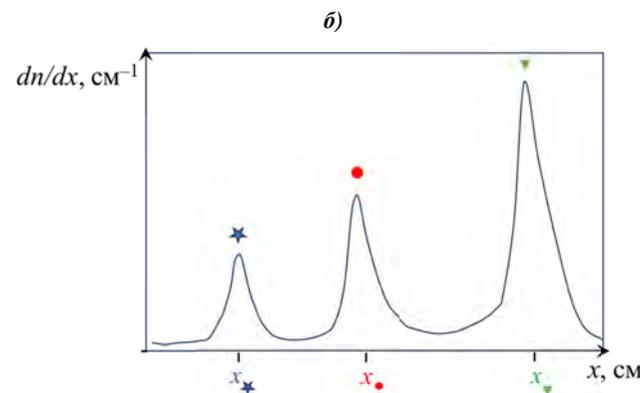
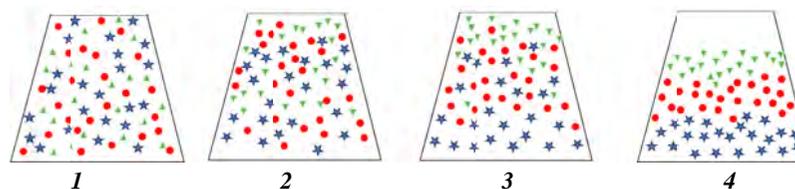


Рис. 12. Схематичное изображение процесса седиментации частиц трёх сортов (1 — перед началом центрифугирования, 2,3 — промежуточные состояния после запуска центрифуги, 4 — завершение процесса центрифугирования через несколько минут (а); пример седиментационной диаграммы биополимера, полученной оптическим методом (б)

Для определения s строят график зависимости $\ln x$ от t , при этом s входит в значение углового коэффициента полученной прямой. Значения x отсчитывают на фотозаписи в различные моменты центрифугирования.

Уравнение для расчёта ММ по полученным данным выводится из закона Фика и имеет следующий вид:

$$M_{SD} = \frac{RTs_0}{D_0(1 - V_{уд}\rho)} \quad (31),$$

где M_{SD} — седиментационная ММ полимера, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, $V_{уд}$ — удельный объём растворённого полимера, который можно рассматривать как объём, занимаемый одним граммом растворённого вещества, ρ — плотность растворителя, D_0 и S_0 — коэффициенты диффузии и седиментации молекулы, экстраполированные к нулевой концентрации.

5.4. Оптический метод (метод светорассеяния)

Оптический метод, основанный на измерении интенсивности рассеянного света растворами полимеров, используется с середины XX века после работ П. Дебая. Если в раствор, содержащий макромолекулы, направлено излучение, то на частицах полимера происходит рассеяние падающего света во всех направлениях. Метод светорассеяния основан на том факте, что растворы полимеров рассеивают проходящий через них свет, если размеры макромолекул меньше половины длины волны этого света. Рассеянное излучение имеет ту же длину волны, что и падающее, но значительно меньшую интенсивность, причём интенсивность рассеянного света, измеренная под определённым углом к падающему свету, зависит от ММ полимера по уравнению Дебая:

$$\frac{K \cdot C}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 \cdot C \quad (32),$$

где M_w — среднемассовая ММ полимера, C — концентрация полимера (г/см^3), R_θ — коэффициент рассеяния света под углом θ , A_2 — второй вириальный коэффициент, K — оптическая постоянная, зависящая от коэффициента преломления среды, концентрационного инкремента коэффициента преломления раствора (dn/dC) и длины волны света λ . Очевидно, что ММ полимера можно легко найти по уравнению Дебая графическим методом, построив зависимость в координатах $\frac{K \cdot C}{R_\theta}$ — C . Отсекаемый на оси ординат отрезок соответствует величине, обратной ММ (рис. 13).

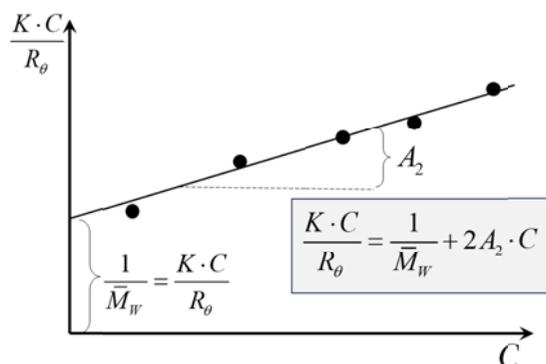


Рис. 13. Определение среднемассовой ММ полимера из данных по статистическому рассеянию света в соответствии с уравнением Дебая

Практическая реализация метода светорассеяния предусматривает регистрацию интенсивности рассеяния света под одним (чаще всего под углом 90°) или несколькими углами и дальнейший расчёт ММ. На рис. 14 представлена схема установки для изучения статического рассеяния света.



Рис. 14. Схема установки для изучения статического рассеяния света

5.5. Гель-хроматография

Гель-хроматография или гель-проникающая хроматография, применяемая для разделения и анализа полимеров, в том числе, для определения их ММ и расчёта кривой распределения макромолекул по ММ, является одним из видов жидкостной хроматографии. В методе гель-хроматографии растворённое вещество распределяется между свободным растворителем и растворителем, находящимся во внутренних полостях пористых частиц наполнителя. Свободный растворитель создаёт подвижную фазу, а растворитель в пористых частицах — неподвижную фазу. В зависимости от размера макромолекулы распределяются между подвижной и неподвижной фазами. Молекулы, размеры которых превышают размеры пор наполнителя, перемещаются вместе со свободно движущимся растворителем и первыми выходят из хроматографической колонки; очень мелкие молекулы, проникая в поры наполнителя, выходят из колонки последними, а молекулы промежуточного размера выходят вместе с промежуточным объёмом растворителя (рис. 15).

Непрерывное условие гель-хроматографии — полное отсутствие адсорбции. Время, в течение которого макромолекулы смеси, содержащей частицы разного размера, удерживаются в порах, называют *временем удерживания* RT (retention time); это основная экспериментально определяемая характеристика хроматографического процесса. Другой параметр, часто используемый в хроматографии, — *удерживаемый объём* V_R (retention volume), т. е. объём растворителя, необходимый для вымывания из пор макромолекул с размером r .

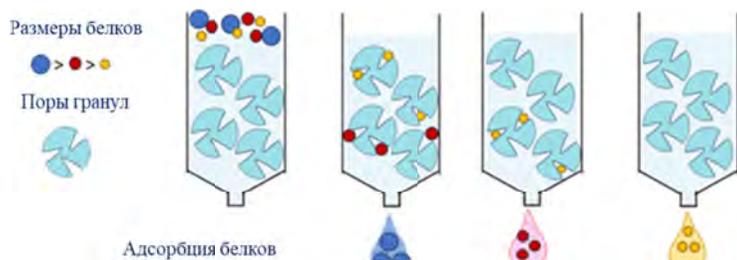


Рис. 15. Гель-проникающая хроматография белков

Г. Бенуа предложил уравнение, которое одинаково справедливо для линейных и разветвлённых гомополимеров, а также олигомеров, блок- и привитых сополимеров:

$$\lg(M \cdot [\eta]) = \frac{A - V_R}{B} \quad (33),$$

где A и B — константы, M — ММ полимера, $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора полимера.

Зависимость в координатах $\lg(M \cdot [\eta])$ — V_R называется *универсальной калибровочной зависимостью*. После нахождения V_R с учётом характеристической вязкости раствора полимера ММ полимера определяют по универсальной калибровочной зависимости $\lg(M \cdot [\eta])$ от V_R (рис. 16).

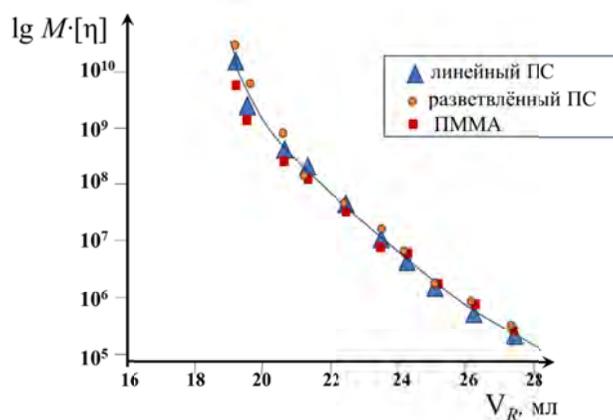


Рис. 16. Универсальная калибровочная зависимость для различных полимеров (ПС — полимерный стандарт (например, узкодисперсный полистирол с известными ММ), ПММА — полиметилметакрилат)

Используя уравнение Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = K (\overline{M}_n)^\alpha$, можно перейти от универсальной зависимости к «рабочей» зависимости для исследуемого образца:

$$V_R = K_1 - K_2 \cdot \lg M \quad (34),$$

где $K_1 = A - \lg K$, $K_2 = B(1 + \alpha)$.

После нахождения экспериментальной зависимости (33) с использованием так называемых «*полимерных стандартов*», для которых известны M , K и α , с помощью уравнения (34) можно найти ММ полимера. Зависимость (34) можно определить и непосредственным способом: путём калибровки полимерными стандартами (узкодисперсными фракциями полимера с известными ММ и широкодисперсными полимерами с известным ММР). При наличии хроматограммы и калибровочных зависимостей (рис. 17) можно определить ММР исследуемого полимера.

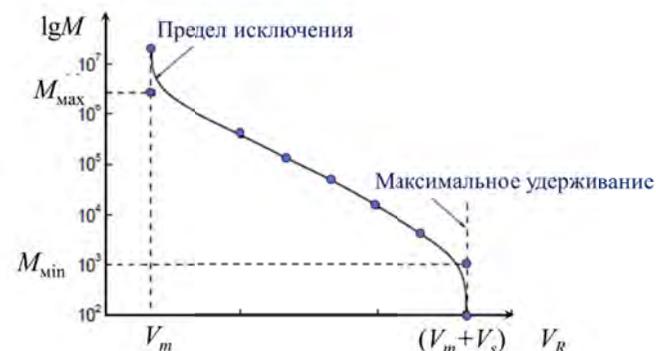


Рис. 17. Калибровочная зависимость для определения молекулярно-массового распределения из данных гель-проникающей хроматографии (V_m — мёртвый объём колонки, объём, соответствующий времени, которое необходимо подвижной фазе для того, чтобы пройти хроматографическую систему от инжектора до детектора, V_s — рабочий объём колонки)

В области от V_m до $V_m + V_s$, рабочая зависимость имеет линейный характер; ММ, соответствующие объёмам V_m и $V_m + V_s$, представляют собой пределы исключения: M_{\max} (молекулы большого размера, не проникают в поры сорбента) и M_{\min} (небольшие молекулы, полностью проникающие в поры сорбента). Величины M_{\max} и M_{\min} , а также тангенс угла наклона линейной части калибровочной зависимости и степень её линейности определяют качество сорбента для хроматографии: селективность разделения падает с увеличением ММ.

5.6. Фракционирование

Фракционирование полимеров представляет собой процесс разделения полимеров на фракции. Различают препаративное фракционирование (выделяют различные по ММ фракции полимеры, которые могут быть изучены другими методами) и аналитическое фракционирование (получают кривую ММР без выделения отдельных фракций).

К препаративному фракционированию (основной принцип — растворимость полимеров уменьшается с увеличением их ММ), относят:

- *фракционное или дробное осаждение.* К раствору полимера последовательно (по порциям) добавляют осадитель (смешивающаяся с растворителем жидкость, в которой полимер нерастворим) при постоянной температуре; либо повышают концентрацию раствора полимера испарением части растворителя (растворитель должен быть более летучим по сравнению с осадителем); либо понижают температуру, т. е. сначала раствор полимера нагревают, а затем постепенно охлаждают, что приводит к фазовому расслоению. Во всех перечисленных процессах выпадает в осадок сначала высокомолекулярная фракция полимера, а затем уже более низкомолекулярная;

- *фракционное растворение.* К полимеру, находящемуся в виде порошка, плёнки или концентрированного раствора, последовательно добавляют растворители с постепенно повышающейся растворяющей способностью, или смесь растворителя с осадителем различного состава; возможно также постепенное повышение температуры. В раствор сначала переходит низкомолекулярная фракция, а затем более высокомолекулярная.

К аналитическому фракционированию относят рассмотренную выше гель-проникающую хроматографию, которая позволяет определить M_w , M_n , D и ММР, а также турбодиметрическое титрование, суть которого состоит в измерении мутности раствора полимера при добавлении осадителя, и который предназначен только для качественной оценки ММР. Метод турбодиметрического титрования не является количественным, т.к. размеры частиц образующейся суспензии титрования могут постоянно меняться вследствие процессов их коагуляции, агрегации, старения и др. Кроме того, мутность зависит от скорости добавления и объёма осадителя, интенсивности перемешивания. Более надёжные данные могут быть получены с помощью гель-проникающей хроматографии (если нет ограничений, связанных адсорбцией полимера на наполнителе колонки).

6. Свойства растворов полимеров

Водные растворы полимеров проявляют, с одной стороны, свойства, близкие свойствам НМС, а с другой, – свойства, близкие лиофобным золям. С лиофобными зольми растворы полимеров объединяет следующее (табл. 1):

- макромолекулы, так же как коллоидные частицы, медленно диффундируют и не способны проникать через диализные мембраны;
- растворы полимеров имеют сходные с коллоидными растворами оптические свойства;
- на свойства растворов полимеров влияют добавки электролитов и смешанных растворителей.

Таблица 1

Сравнение свойств растворов полимеров со свойствами лиофобных золь и истинных растворов НМС

Признак сравнения	Коллоидные растворы (растворенное вещество образует мицеллы)		Истинные растворы (растворённое вещество диспергировано до молекул и ионов)	
	НМС	полимеры	НМС	полимеры
Размеры частиц	$10^{-9}-10^{-7}$ м	$>10^{-7}$ м	$10^{-11}-10^{-10}$ м	$10^{-9}-10^{-7}$ м
	сопоставимы		значительно отличаются	
Сродство к растворителю	лиофобны	лиофильны		
Наличие гидратной оболочки в изоэлектрическом состоянии	отсутствует		сохраняется	
Оптические свойства	чёткий конус Тиндаля ²³	размытый конус Тиндаля	оптически пусты	размытый конус Тиндаля

При этом растворы полимеров, так же как истинные растворы низкомолекулярных веществ в подходящем растворителе, образуются самопро-

²³Эффект (рассеяние) Тиндаля — оптический эффект, заключающийся в рассеивании света при прохождении светового пучка через оптически неоднородную среду. Обычно наблюдается в виде светящегося конуса (конус Тиндаля), видимого на тёмном фоне.

изволью, являются термодинамически устойчивыми системами, процесс растворения сопровождается уменьшением энергии Гиббса.

Однако растворы полимеров имеют следующие отличия от истинных растворов НМС:

- макромолекулы, как уже упоминалось выше, не способны проникать через диализные мембраны, медленно диффундируют, поэтому растворению полимеров часто предшествует набухание;
- растворы полимеров имеют аномально высокую вязкость;
- концентрационная зависимость осмотического давления растворов полимеров не подчиняется закону Вант-Гоффа.

6.1. Вязкость

Вязкость, или внутреннее трение жидкости, — свойство текучих тел оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой, обусловлено взаимодействием молекул жидкости. Поскольку взаимодействие частиц является условием жидкого состояния, то всякая жидкость является вязкой. Вязкость жидкости проявляется при её течении. Ламинарный поток, то есть поток послойно перемещающейся жидкости, описывается законом Ньютона: сила внутреннего трения F между слоями движущейся жидкости прямо пропорциональна скорости сдвига и площади поверхности S соприкасающихся слоёв (рис. 18). Единицей измерения вязкости является Па·с или Ст (стоксы).

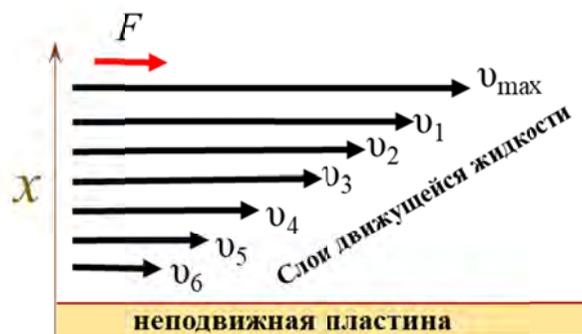


Рис. 18. Градиент скоростей слоёв движущейся жидкости

Коэффициентом пропорциональности является коэффициент вязкости (или просто вязкость) η :

$$F = \eta \frac{dv}{dx} S \quad (35),$$

где F — сила вязкого трения; η — вязкость (мера сопротивления жидкости вязкому течению); S — площадь контакта слоёв; dv — разность скоростей двух слоёв; dx — расстояние между слоями.

Таким образом, dv / dx — градиент скорости упорядоченного движения в направлении x , перпендикулярном направлению движения слоёв.

Уравнение (35) можно записать через напряжение сдвига τ :

$$\frac{F}{S} = \tau = \eta \frac{dv}{dx} \quad (36).$$

Жидкость, течение которой подчиняется закону Ньютона, называется ньютоновской жидкостью. Вязкость такой жидкости не зависит от внешних условий и в первую очередь от напряжения. На рис. 19 представлена зависимость вязкости от напряжения сдвига для раствора полимера.

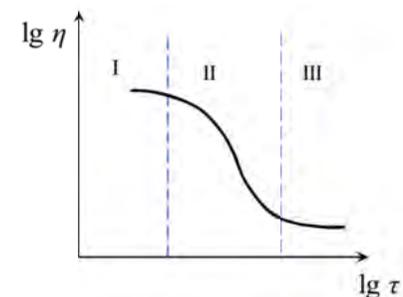


Рис. 19. Зависимость вязкости раствора полимера от напряжения сдвига

На этой зависимости можно выделить три области:

- область наибольшей ньютоновской вязкости (I) соответствует течению полимерной жидкости с практически неразрушенной структурой;
- в области аномалии вязкости (II) вязкость сильно зависит от напряжения, то есть для описания вязкого течения в этом интервале напряжений закон Ньютона неприменим. Отклонение от ньютоновского течения свидетельствует о разрушении исходной структуры раствора или расплава полимера, а уровень значений скорости сдвига, при которой начинается это отклонение, свидетельствует о прочности соответствующих структурных образований в данной системе. С этой точки зрения изучение ньютоновской вязкости растворов полимеров имеет большое значение как метод оценки их структуры;

— область наименьшей ньютоновской вязкости (III) свидетельствует о существовании в растворе прочных структур, не разрушающихся под действием приложенного напряжения. Кроме того, при увеличении внешнего давления частицы ориентируются вдоль потока, что соответствует низкой вязкости системы.

Растворам полимеров, даже разбавленным, свойственна аномально высокая вязкость, например, вязкость 1% раствора натурального каучука в бензоле почти в 18 раз больше вязкости самого бензола. Вязкость растворов полимеров обычно на 10–12 порядков выше вязкости низкомолекулярных жидкостей и зависит от химической природы полимера и растворителя, ММ полимера и концентрации раствора. Аномально высокая вязкость растворов полимеров обусловлена большими размерами макромолекул и их повышенной гибкостью, цепи макромолекул располагаются одновременно в нескольких слоях жидкости (рис. 20), движущихся с разной скоростью. Это приводит к тому, что молекулярный клубок закручивается в процессе течения, т.е. возникает не только поступательное, но и вращательное движение, требующее дополнительной затраты энергии. Кроме того, макромолекулы, «сшивая» несколько слоёв жидкости за счёт межмолекулярных взаимодействий, препятствуют их перемещению относительно друг друга.

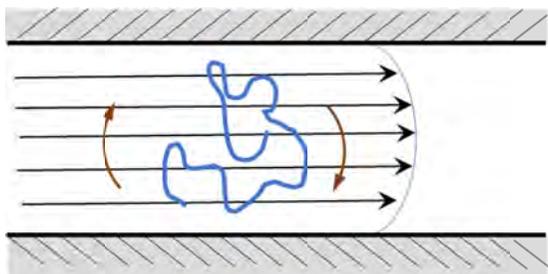


Рис. 20. Макромолекула в потоке движущейся жидкости

Характер зависимости удельной вязкости от концентрации для растворов полимеров и НМС отличается (рис. 21). Следует так же отметить, что растворы полимеров не подчиняются закону Эйнштейна:

$$\eta_{уд.} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = k\varphi \approx kC \quad (37),$$

где η и η_0 — вязкости раствора и чистого растворителя, k — константа, связанная с формой частиц полимера, φ — объёмная доля дисперсной фазы в общем объёме системы; C — концентрация полимера, г/л.

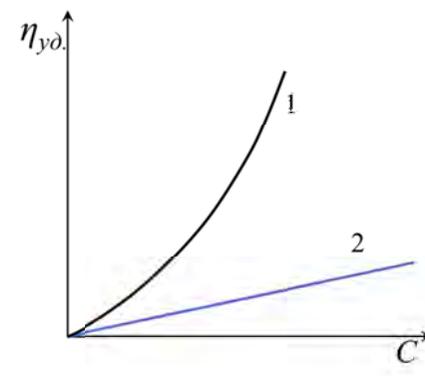


Рис. 21. Зависимость удельной вязкости от концентрации водных растворов полимеров (1) и НМС (2)

Статистические расчёты, проведённые Эйнштейном, показали, что для сферических частиц $k = 5/2$, поэтому уравнение (37) можно записать следующим образом:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi) \quad (38).$$

6.2. Коллигативные свойства растворов полимеров

Коллигативными свойствами растворов называют свойства, которые зависят от соотношения количества частиц растворителя и растворённого вещества, но не зависят от их природы. Эти свойства характеризуют такие экспериментально определяемые величины, как понижение давления пара растворителя, депрессия температуры замерзания, осмотическое давление и т.д.

Согласно закону Рауля для идеальных растворов (см. п. 5.2):

$$\frac{P_1}{P_1^0} = \chi_1 = 1 - \chi_2 \quad (39),$$

где P_1^0 — давление пара над чистым растворителем, P_1 — парциальное давление паров растворителя над раствором, χ_1 и χ_2 — мольная доля растворителя и растворённого вещества соответственно.

Рассмотрим два типа отклонения от идеальности. В случае **положительного отклонения** от закона Рауля давление насыщенного пара компонентов над раствором больше, чем рассчитанное по закону Рауля. Соответственно, если указанное давление меньше рассчитанного по закону Рауля, то **отклонение отрицательное**. Математически положительное отклонение от идеальности обозначается знаком «больше» в уравнении (39) вместо знака равенства, отрицательное отклонение — знаком «меньше». Для растворов полимеров характерно отрицательное отклонение от закона Рауля. Это связано с тем, что в растворах полимеров превалирует взаимодействие полимер–растворитель. За счёт этого взаимодействия, давление пара растворителя становится ниже, чем предсказывает закон Рауля (рис. 22).

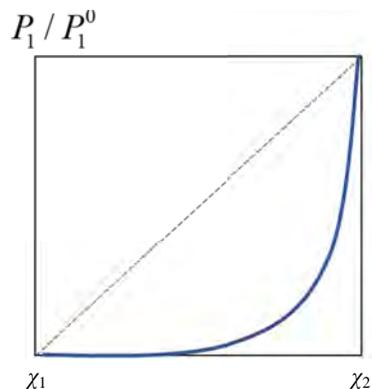


Рис. 22. Изменение давления пара над раствором полимера (пунктиром показана зависимость для идеального раствора)

Осмоз (см. п. 5.2)

Процесс одностороннего массопереноса через полупроницаемую мембрану называется *осмосом*. Рассмотрим систему, в которой растворитель и раствор полимера разделены полупроницаемой мембраной, пропускающей молекулы растворителя, но задерживающие макромолекулы полимера (рис. 23). Очевидно, что в данной системе будет происходить выравнивание концентраций, и в результате диффузии молекулы растворителя будут переходить в ячейку с раствором. *Осмотическое давление* — это дополнительное давление, которое необходимо приложить к ячейке с раствором, чтобы предотвратить осмос и привести систему в состояние равновесия. Осмотическое давление можно выразить через разность высот столбов соответствующих жидкостей.

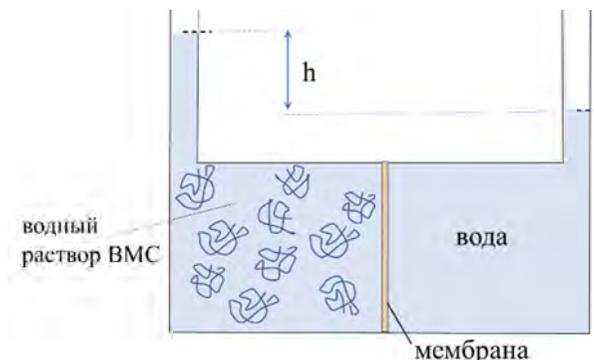


Рис. 23. Схема горизонтального мембранного осмометра

Даже для разбавленных растворов полимеров закон Вант-Гоффа не применим, и концентрационная зависимость приведённого осмотического давления в координатах π – C представляется чаще всего кривыми, вогнутыми к оси абсцисс (рис. 24), математическое описание которых может быть дано с помощью полинома (уравнение состояния полимерного раствора):

$$\frac{\pi}{C} = RT \left(\frac{1}{\overline{M}_n} + A_2 \cdot C + A_3 \cdot C^2 + \dots \right) \quad (40),$$

где π / C — приведённое осмотическое давление; \overline{M}_n — среднечисловая ММ полимера; $A_1 = 1 / \overline{M}_n$, A_2 , A_3 — вириальные коэффициенты, которые определяют по эмпирическим зависимостям $\frac{\pi}{C} = f(C)$. A_2 зави-

сит от ММ полимера, учитывает отклонение раствора полимера от идеальности и характеризует взаимодействие полимера и растворителя, его значение определяют по тангенсу угла наклона зависимости приведённого осмотического давления от концентрации раствора полимера. A_3 и последующие вириальные коэффициенты мало влияют на осмотическое давление раствора полимера.

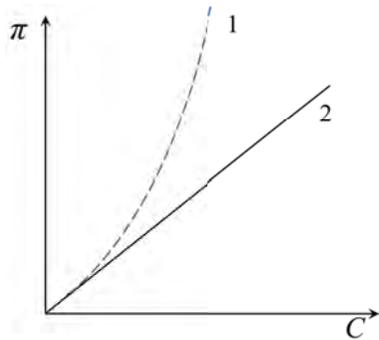


Рис. 24. Зависимость осмотического давления раствора полимера (1) и раствора НМС (2)

На рис. 25 представлены зависимости приведённого осмотического давления для бинарной системы циклогексан–полистирол при разных температурах.

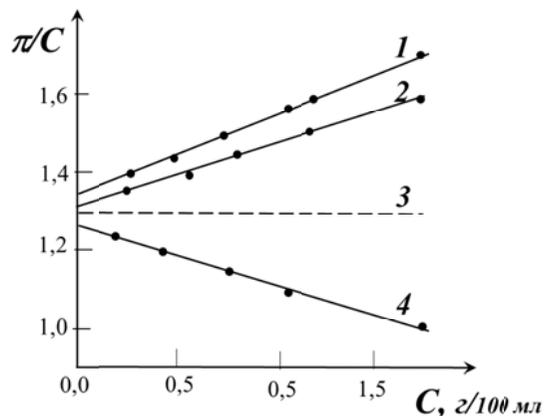


Рис. 25. Зависимость приведённого осмотического давления раствора полистирола в циклогексане от концентрации при разных температурах:
1 — 50 °С, 2 — 40 °С, 3 — 35 °С (усреднение), 4 — 30 °С

Как видно из приведённого рисунка, возможны три случая взаимодействия полимера и растворителя в зависимости от температуры, при увеличении температуры сродство растворителя к полимеру улучшается, причём изменение сродства растворителя проходит через промежуточное состояние:

— кривые 1,2 $A_2 > 0$ — высокое сродство полимера и растворителя (термодинамическая тенденция к смешению очень высока, хороший растворитель);

— кривая 3 $A_2 = 0$ — выполнимость закона Вант-Гоффа (например, разбавленные растворы полиэлектролитов (на основе гибких полимеров) при $rH = rI$, сворачивающиеся при этом значении rH в клубки, подчиняются закону Вант-Гоффа для идеальных растворов)²⁴ (при любой концентрации полимерный раствор имеет то же осмотическое давление, что и θ -растворитель или псевдоидеальный растворитель);

— кривая 4 $A_2 < 0$, — низкое сродство полимера и растворителя (молекулы растворителя предпочитают взаимодействовать с себе подобными, а не с полимерными звеньями, плохой растворитель).

В сложных биологических системах суммарное осмотическое давление создаётся как низкомолекулярными электролитами и неэлектролитами, так и биополимерами. Составляющая суммарного осмотического давления, которая обусловлена наличием белков и других частиц коллоидного размера, называется онкотическим давлением. Доля онкотического давления относительно невелика: она составляет примерно 0,5% от суммарного осмотического давления. При общем осмотическом давлении крови 7,7–8,1 атм онкотическое давление составляет всего 0,04 атм, однако оно играет исключительно важную роль в обмене водой между кровью и тканями, так как оно соизмеримо с гидростатическим давлением в кровеносной системе, которое уменьшается в артериальной части. Направление и скорость движения воды через поры в капиллярной стенке под действием градиента давления определяются соотношением гидростатического и онкотического давлений в плазме крови и в межклеточной жидкости. Под действием градиента гидростатического давления вдоль капилляра при нормальных физиологических условиях фильтрация обычно происходит в артериальном конце, а реабсорбция — в венозном конце капилляра. Так как в артериальной крови капилляров гидростатическое давление больше онкотического, а в венозной — меньше, то это обеспечивает перемещение воды из артериальных капилляров в межклеточную жидкость тканей, а венозные капилляры, наоборот, втягивают межклеточную жидкость. Отклонение значения онкотического давления от нормы приводит к серьёзным нарушениям в функционировании организма (рис. 26, 27).

²⁴Температура, при которой раствор полимера подчиняется закону Вант-Гоффа, называется тета-температурой (θ -температурой).

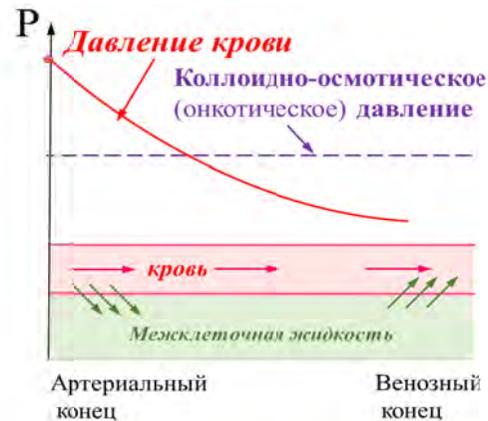


Рис. 26. Обмен жидкостью между плазмой и межклеточным пространством в зависимости от гидростатического и коллоидно-осмотического давления

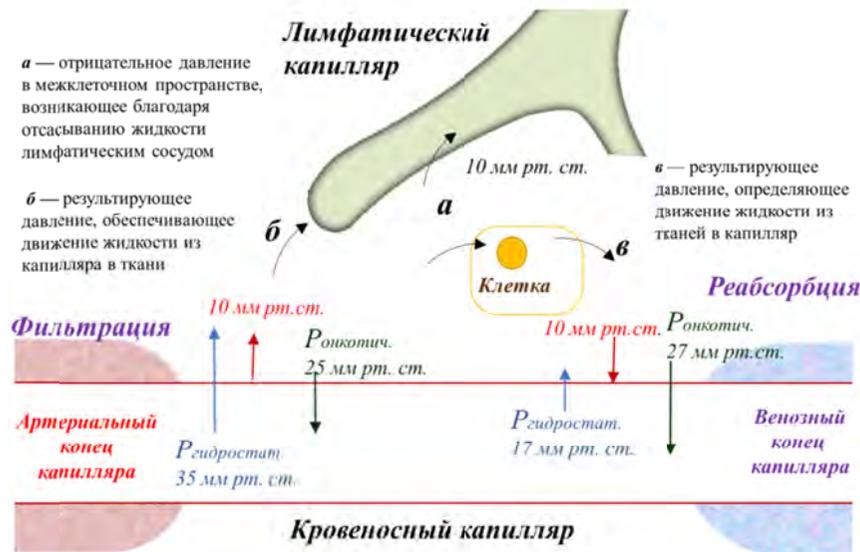


Рис. 27. Соотношение давлений, обеспечивающих движение жидкости в кровеносных и лимфатических капиллярах и межклеточном пространстве

7. Процессы, протекающие в растворах полимеров

7.1. Желатинирование (закономерности процесса и свойства гелей²⁵)

Находясь в растворе, макромолекулы взаимодействуют друг с другом, что приводит к образованию ассоциатов. При определённых условиях, которые будут рассмотрены ниже, средний период существования связей между макромолекулами становится очень большим, ассоциаты перестают распадаться, и может произойти образование внутренних структур и потеря текучести раствора. Процесс превращения раствора полимера в гель в результате образования внутренних структур (застывшей сетки полимера) за счёт взаимодействия макромолекул называется *желатинированием* (гелеобразованием, застудневанием) (рис. 28).

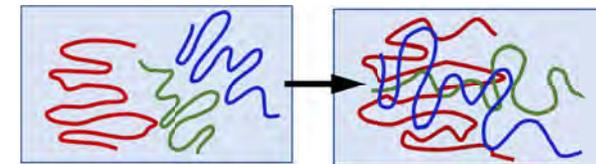


Рис. 28. Желатинирование в растворах полимеров

Гели образуются из растворов полимеров при изменении внешних условий или при проведении химической реакции сшивания. Образование геля может произойти в результате охлаждения или увеличения концентрации раствора полимера в результате испарения части растворителя. То же может происходить и при добавлении к раствору полимера небольших количеств электролита или при изменении pH среды. При образовании геля полимер, образующий трёхмерную сетку, иммобилизует большое количество жидкости. При этом гель характеризуется отсутствием текучести и имеет высокоэластические свойства.

Факторы, влияющие на процесс желатинирования в водных растворах

1. *Температура.* Повышение температуры обычно препятствует застудневанию из-за усиления теплового и броуновского движения, что приводит к разрушению образующихся структур. Понижение температуры, как правило, способствует застудневанию.

²⁵Гели (или студни) — структурированные системы, заполненные жидкостью, каркас которых образован молекулами полимеров.

2. *Концентрация полимера.* Застудневанию растворов полимеров всегда способствует повышение концентрации растворённого вещества, так как при этом увеличиваются частота столкновений между макромолекулами (или их участками) и количество образующихся связей. Для каждого полимера существует *точка гелеобразования*, которая соответствует определённому 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 желатины (белок) — 0,5%. Чем выше концентрация раствора полимера, тем выше температура, при которой он может перейти в студень. Например, 30–45% растворы желатины способны застудневать уже при температуре около 30 °С, а более разбавленные 10%-ные переходят в гель при температуре около 22 °С.

3. *Влияние pH* связано в основном с изменением заряда макромолекулы. Так как одноимённо заряженные макромолекулы отталкиваются, то при значениях pH, при которых макромолекулы приобретают заряд, гелеобразование происходит менее интенсивно. Застудневание в растворах полиамфолитов, например белков, лучше всего протекает при значениях pH, отвечающих изоэлектрическому состоянию, так как при этом значении по всей длине полимолекулярной цепи расположено одинаковое количество противоположно заряженных ионизированных групп, что способствует установлению связей между отдельными макромолекулами.

4. *Присутствие электролитов.* Электролиты способствуют частичной дегидратации макромолекул, причём низкомолекулярные анионы более активно связывают воду, чем низкомолекулярные катионы и полярные группы полимера. Дегидратированные участки полимера взаимодействуют между собой, что способствует образованию внутренней сетчатой структуры. Некоторые анионы задерживают процесс желатинирования, а другие ускоряют его: соли серной и уксусной кислот ускоряют желатинирование, иодиды замедляют этот процесс (см. лиотропный ряд катионов и анионов, рис. 29).

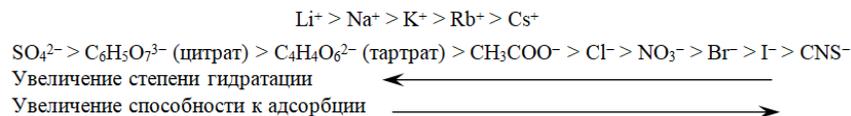


Рис. 29. Лиотропные ряды анионов и катионов

Это связано с тем, что анионы, содержащие большое количество атомов кислорода хорошо гидратируются, связывая значительное количество

молекул воды, уменьшая степень гидратации макромолекул. С другой стороны, слабо гидратирующиеся бескислородные анионы «адсорбируются» на поверхности макромолекул вместе со своей тонкой гидратной оболочкой, увеличивая заряд и толщину гидратной оболочки макромолекулы, и тем самым увеличивают стабильность раствора полимера.

7.2. Синерезис

При хранении гелей (студней) часто происходит *синерезис* (от греч. συναίρεσις — «сжатие, уменьшение») — самопроизвольное уменьшение объёма студней или гелей, сопровождающееся отделением жидкости (дисперсионной среды). Синерезис, являющийся одной из форм проявления старения или «созревания» различного рода дисперсных структур, полимерных и биологических систем, происходит в результате стягивания (уплотнения) пространственной структурной сетки (рис. 30) и приводит к выpressовыванию растворителя.

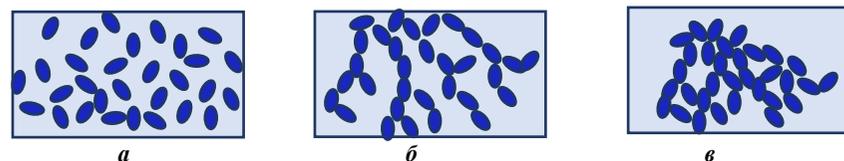


Рис. 30. Изменения, происходящие в растворе полимера при его хранении: *а* — исходный раствор (золь), *б* — структурированная система (гель), *в* — система, в которой произошло сжатие полимерной сетки, то есть произошёл синерезис

Структурированная система при синерезисе переходит в более устойчивое состояние. На процесс синерезиса влияют те же факторы, от которых зависит процесс желатинирования. Синерезис определяет сроки годности пищевых, медицинских и косметических гелей.

7.3. Тиксотропия

Многие гели и студни, например гидрогели желатины, агар-агара и др., под влиянием механических воздействий при перемешивании, встряхивании способны переходить из связнодисперсного состояния в свободнодисперсное, а затем при хранении в покое опять застудневать. Данное явление протекает изотермически и называется *тиксотропией*. Тиксотро-

пия — одно из доказательств того, что структурообразование в студнях и гелях происходит в основном за счёт сил Ван-дер-Ваальса, которые сравнительно легко разрушаются. Процесс застудневания не совершается мгновенно: при достижении определённой температуры требуется более или менее продолжительное время, необходимое для перегруппировки составных частей в вязкой системе. Это постепенное застудневание называется *созреванием*. Оно продолжается и после образования студня и выражается в приобретении им большей механической прочности.

7.4. Высаливание

При введении больших количеств электролитов нарушается устойчивость водных растворов полимеров и наблюдается выделение полимеров из раствора в виде хлопьев или осадка. Это связано с уменьшением растворимости полимера вследствие того, что часть молекул воды, которая находилась в гидратной оболочке молекул полимера, переходит в гидратные оболочки ионов введённого электролита (рис. 31). Аналогичный эффект наблюдается при введении в раствор полимеров различных полярных растворителей (ацетона, этанола и других), которые имеют хорошее сродство с водой.

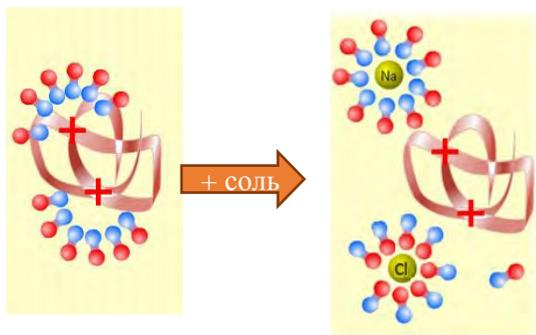


Рис. 31. Механизм высаливания раствора белка: в присутствии ионов низкомолекулярных электролитов происходит дегидратация белка и нейтрализация его заряда

Процесс высаливания обычно обратим: после удаления электролита из осадка промыванием или диализом полимер снова способен к растворению. По высаливающему действию катионы и анионы образуют лиотропные ряды, соответствующие степени их гидратации (см. рис. 29). Чем

больше ион способен связывать растворитель, тем большее высаливающее действие он оказывает.

Следует учитывать гидролиз солей, так как он приводит к изменению кислотности среды, то может приводить и к подавлению диссоциации ионогенных групп. Так, например, при добавлении к водному раствору полимера солей, гидролизующихся по катиону, pH среды будет смещаться в кислую сторону, что приведёт к подавлению диссоциации кислотных групп полимера, наоборот введение солей, гидролизующихся по аниону, приводит к подавлению ионизации основных групп полимера вследствие смещения кислотности среды в щелочную сторону.

Высаливание лежит в основе одного из методов фракционирования полимеров. Используя соли, обычно сульфат аммония или сульфат натрия в различных концентрациях, осаждают фракции белков с разной ММ, которые имеют различные физиологические свойства. Например, при более низких концентрациях соли осаждаются глобулины, при высоких — альбумины. Высаливание белков целесообразно проводить при значении pH, близком к изоэлектрической точке, так как при этом значении суммарный заряд макромолекулы равен нулю и толщина её гидратной оболочки минимальна, поэтому процесс дегидратации будет происходить наиболее эффективно.

7.5. Коацервация

При изменении температуры, pH или состава раствора, например при введении низкомолекулярных электролитов, наблюдается явление *коацервации* — расслоение системы на две фазы с чёткой границей раздела между ними в результате изменения взаимной растворимости компонентов. Одна из фаз представляет собой раствор полимера в низкомолекулярном растворителе, другая — растворитель в полимере. Раствор, более богатый полимером, обычно выделяется в виде мельчайших капель, которые называют *коацерватами*. Коацерваты сближаются, но не соединяются (рис. 32). Коацерват — термодинамически неравновесная система, по свойствам схожая с эмульсиями и обусловленная понижением взаимной растворимости компонентов раствора. Процессу коацервации способствует высокая концентрация вещества в растворе, низкая температура, изменение pH среды.

Сольватная оболочка макромолекулы в растворе состоит из двух слоёв: плотного и диффузного. Диффузный сольватный слой слабее связан с макромолекулой, более удалён от неё, имеет меньшую плотность и обуславливает гомогенность системы.

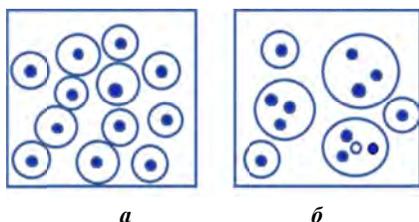


Рис. 32. Коацервация раствора полимера:

- а** — раствор полимера до начала коацервации: у каждой частицы полимера существует собственная гидратная оболочка;
б — образование коацерватов: частицы полимера имеют общую гидратную оболочку

Диффузный слой может быть разрушен при введении небольшого количества электролитов, ионы которых обладают дегидратирующим действием (особенно если макромолекула находится в состоянии близком к изоэлектрической точке). В этом состоянии система стремится к уменьшению поверхностной энергии, молекулы полимера сближаются, и образуется общий диффузный слой. При этом полного слияния макромолекул не происходит, так как этому мешает плотная сольватная оболочка и одноименный заряд.

8. Контроль усвоения темы

8.1. Примеры ответов на вопросы

1. При каком значении pH среды происходит более интенсивное высаливание фибриногена крови (pI 5,4) из раствора: 2,5; 5,4 или 7,4?

Ответ. 5,4. В изоэлектрическом состоянии толщина гидратной оболочки белков минимальна, поэтому в изоэлектрической точке (pI) высаливание будет происходить наиболее интенсивно.

2. При какой температуре будет происходить более интенсивное набухание образца синтетического полимера и белка: 5 °С; 25 °С или 50 °С?

Ответ: 50 °С, для некоторых белков не более 42 °С. Для термостабильных полимеров чем больше температура, тем интенсивнее происходит набухание, однако большинство белков при 50 °С будут подвергаться денатурации и деструкции, и, следовательно, увеличение интенсивности набухания белков с ростом температуры имеет ограничение.

3. В каком случае будет быстрее идти набухание белка:

а) в чистой воде или в растворе, содержащем иодид натрия?

б) в чистой воде или растворе, содержащем сульфат натрия?

Ответ: а) в растворе иодида натрия; б) в чистой воде. Влияние нейтральных солей на набухание главным образом анионов и лишь в значительной степени катионов, связано как со способностью связывать воду в свои гидратные оболочки, так и способностью к адсорбции. Одни анионы усиливают набухание, а другие — ослабляют. По влиянию на набухание анионы можно расположить в лиотропный ряд (см. рис. 29). Анионы, расположенные до хлорид-иона, задерживают набухание в нисходящем порядке. Хлорид занимает близкое к нейтральному положение, а последующие анионы, наоборот, все больше его усиливают. Сульфат-ион хорошо гидратируется, уменьшая количество «свободных» молекул воды (не связанных в гидратные оболочки), поэтому в его присутствии набухание будет идти медленнее, чем в чистой воде. В растворе, содержащем иодид-ион, набухание усиливается, т.к. этот ион гидратируется слабо вследствие низкой плотности заряда на его поверхности. С другой стороны, имея сравнительно малый радиус гидратированного иона, он будет закрепляться на макромолекулах белка, увеличивая его заряд и толщину гидратной оболочки.

4. При каком значении pH среды будет происходить более интенсивное набухание белка казеина молока (pI 4,6): 3,0; 4,6 или 6,2?

Ответ: 3,0 и 6,2. В изоэлектрическом состоянии ($pH = pI = 4,6$) положительно и отрицательно заряженных групп практически равное количество, преобладают силы притяжения, поэтому скорость (и степень) набухания будут минимальны. При небольшом отклонении pH от pI увеличивается количество одноимённозаряженных групп, преобладают силы отталкивания, так как все молекулы имеют одинаковый знак суммарного заряда.

5. В растворе какой соли натрия будет происходить более интенсивное желатинирование раствора полимера: хлорида натрия, сульфата натрия или ацетата натрия?

Ответ: в присутствии **сульфата** натрия. В соответствии с положением в лиотропном ряду сульфат-ион наиболее эффективно гидратируется и уменьшает толщину гидратной оболочки макромолекулы, что способствует возникновению контактов между отдельными участками макромолекулы и формированию гелевой структуры.

6. При каком значении pH среды будет происходить более интенсивное желатинирование раствора миозина мышц (pI 5,5): 3,2; 5,5 или 6,9?

Ответ: при pH 5,5. Наиболее интенсивное желатинирование происходит в изоэлектрическом состоянии, когда отталкивание практически отсутствует.

7. При каком значении pH среды происходит более сильный синерезис полиамфолита: $pH > pI$, $pH < pI$ или в изоэлектрической точке (pI)?

Ответ: при $pH = pI$. Наиболее интенсивный синерезис происходит в изоэлектрическом состоянии, когда суммарный заряд макромолекулы близок к нулевому, и контакт между цепями макромолекулы облегчён.

8. В четыре пробирки с 1 М растворами CH_3COOK , $KCNS$, K_2SO_4 и KCl поместили по 0,5 г полярного полимера. В растворе какого из электролитов набухание полимера максимально, а какого — минимально и почему?

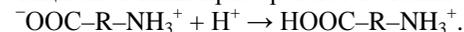
Ответ: для растворов перечисленных электролитов в растворе $KCNS$ набухание будет происходить с максимальной, а в растворе K_2SO_4 — с минимальной скоростью. В соответствии с лиотропным рядом наименее гидратированные ионы CNS^- меньше влияют набухание, а ионы SO_4^{2-} препятствуют набуханию, так как влияние ионов электролитов на набухание полимера связано с их способностью к гидратации. Таким образом, по способности уменьшать набухания анионы (при одном и том же катионе) располагаются в ряд: $CNS^- > I^- > Br^- > NO_3^- > Cl^- > CH_3COO^- > SO_4^{2-}$

9. Изоэлектрическая точка (ИЭТ) пепсина желудочного сока находится при $pH=2,0$. Какой заряд приобретают макромолекулы фермента при помещении его в буферный раствор с $pH=8,5$?

Ответ: отрицательный. При помещении пепсина в раствор с pH среды больше, чем ИЭТ концентрация ионов H^+ становится меньше и положительно заряженные группы белка (NH_3^+ -группы лизина и аргинина) теряют протоны, и их заряд исчезает. Суммарный заряд белка становится отрицательным: $^-OOC-R-NH_3^+ \rightarrow ^-OOC-R-NH_2 + H^+$.

10. Какой знак заряда приобретают макромолекулы желатинины в буферном с $pH=3$, если изоэлектрическая точка этого белка равна 4,7.

Ответ: положительный. При помещении желатинины в раствор с pH среды меньше ИЭТ подавляется диссоциация карбоксильных групп и частицы желатинины приобретают положительный заряд:



11. Изоэлектрическая точка белка альбумина равна 4,9. Белок помещён в буферный раствор с концентрацией водородных ионов 10^{-6} моль/л. Определите направление движения макромолекул белка при электрофорезе.

Ответ: к аноду. Так как при концентрации ионов водорода 10^{-6} моль/л, $pH_{\text{среды}} = -\lg[H^+] = -\lg(10^{-6}) = 6$, следовательно, pH среды (6) > ИЭТ (4,9), поэтому в этом растворе белок приобретает отрицательный заряд.

12. С помощью каких катализаторов получают стереорегулярные полимеры, например, цис-полиизопрен-1,4?

Ответ: цис-полиизопрен-1,4 получают с помощью ионно-координационной полимеризации в присутствии катализаторов Циглера — Натта, которые представляют собой каталитическую систему, состоящую из катализатора — соединения переходного металла IV–VI-групп (преимущественно галогениды), и сокатализатора — металлоорганического соединения I–III групп (бутиллитий или триалкилалюминий).

13. Какие известны тривиальные названия цис-полиизопрена-1,4 и транс-полиизопрена-1,4?

Ответ: цис-полиизопрен-1,4 — это натуральный каучук, транс-полиизопрен-1,4 — это гуттаперча.

8.2. Примеры решения задач

1. Рассчитать среднечисловую (M_n), среднemasсовую (M_w) и средневязкостную (M_v) ММ смеси двух фракций полимера $M_1 = 10000$ и $M_2 = 100000$ при разных соотношениях компонентов, приняв для эмпири-

ческого коэффициента в уравнении Марка — Куна — Хаувинка значение $\alpha = 0,5$. Найти коэффициент полидисперсности.

а) Для смеси из равных массовых долей ($\omega_1 = \omega_2 = 0,5$);

б) для смеси, в которой отношение массовых долей равно отношению ММ.

Решение:

а) для смеси из равных массовых долей ($\omega_1 = \omega_2 = 0,5$).

$$M_n = \frac{1}{\sum \frac{\omega_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{0,5}{1 \cdot 10^4} + \frac{0,5}{1 \cdot 10^5}} = \frac{10^5}{5,5} = 18200$$

$$M_w = \sum \omega_i \cdot M_i = 0,5 \cdot 10^4 + 0,5 \cdot 10^5 = 55000$$

$$M_\eta = \left[\sum \omega_i \cdot M_i^\alpha \right]^{\frac{1}{\alpha}} = \left((0,5 \cdot 10^4)^{0,5} + (0,5 \cdot 10^5)^{0,5} \right)^{\frac{1}{0,5}} = 44000$$

Коэффициент полидисперсности равен: $K_m = \frac{M_w}{M_n} - 1 = \frac{55000}{18200} - 1 = 2,02$.

б) для смеси, в которой отношение массовых долей равно отношению ММ, то есть $\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{M_1}{M_2} = \frac{1}{10}$ количество молекул обеих фракций одинаково. В этом случае:

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{n(1 \cdot 10^4 + 1 \cdot 10^5)}{2n} = 55000$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{n(1 \cdot 10^8 + 1 \cdot 10^{10})}{n(1 \cdot 10^4 + 1 \cdot 10^5)} = 92000$$

$$M_\eta = \left(\frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i M_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}} = \left(\frac{n((1 \cdot 10^4)^{1,5} + (1 \cdot 10^5)^{1,5})}{n(1 \cdot 10^4 + 1 \cdot 10^5)} \right)^{\frac{1}{0,5}} = 90000$$

Коэффициент полидисперсности равен $K_m = \frac{M_w}{M_n} - 1 = \frac{92000}{55000} - 1 = 0,673$.

Приведённые примеры иллюстрируют влияние низкомолекулярной составляющей на значение M_n и показывают, что M_η ближе к M_w , чем к M_n .

Ответ: а) 2,02; б) 0,673.

2. Рассчитать ММ полистирола, определённую вискозиметрическим методом, по следующим экспериментальным данным: навеска 0,0340 г растворена в 10 мл толуола (V), в вискозиметр взято 5 мл этого раствора (V₁) с последующим добавлением 0,75 мл, 1,00 мл, 1,25 мл, 2,00 мл толуола (V₂). Значения времени истечения этих растворов из вискозиметра приведены в таблице 2.

луола (V₂). Значения времени истечения этих растворов из вискозиметра приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты измерения времени истечения из вискозиметра серии растворов полистирола в толуоле

Объём толуола, V ₁ + V ₂ (мл)	Время истечения (τ)	Концентрация полимера (C)	$\eta_{\text{отн.}} = \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{\text{уд.}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$	$\eta_{\text{уд.}} / C$
Чистый толуол (V)	97,6 (τ ₀)	—	—	—	—
5,00	134,9				
5,75	129,8				
6,25	124,5				
8,00	120,2				
10,00	115,1				

Решение: Концентрация полимера в растворе рассчитывается по формуле:

$$C = \frac{p \cdot V_1 \cdot 100}{V \cdot (V_1 + V_2)}$$

где C — концентрация, г/100 мл; p — навеска полимера, г; V, V₁ и V₂ — объёмы (мл) соответственно растворителя, взятого для приготовления раствора, исходного раствора, помещённого в вискозиметр, и растворителя добавленного в вискозиметр для разбавления раствора.

По приведённым в таблице 2 данным рассчитывают $\eta_{\text{отн.}}$, $\eta_{\text{уд.}}$ и $\eta_{\text{уд.}}/C$, результаты заносят в таблицу 3.

Таблица 3

Экспериментальные данные времени истечения из вискозиметра серии растворов полистирола в толуоле и соответствующие расчётные результаты значений $\eta_{\text{отн.}}$, $\eta_{\text{уд.}}$ и $\eta_{\text{уд.}}/C$

Объём толуола, V ₁ + V ₂ (мл)	Время истечения (τ)	Концентрация полимера (C)	$\eta_{\text{отн.}} = \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{\text{уд.}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$	$\eta_{\text{уд.}} / C$
Чистый толуол (V)	97,6 (τ ₀)	—	—	—	—
5,00	134,9	0,340	1,382	0,382	1,124
5,75	129,8	0,296	1,330	0,330	1,115
6,25	124,5	0,272	1,276	0,276	1,095
8,00	120,2	0,212	1,232	0,232	1,092
10,00	115,1	0,170	1,179	0,179	1,053

Затем строят график в координатах $\eta_{уд} / C$ от C (в г/100 мл). По графику находят характеристическую вязкость $[\eta]$ (рис. 35), экстраполируя полученную зависимость на концентрацию полистирола, равную нулю.

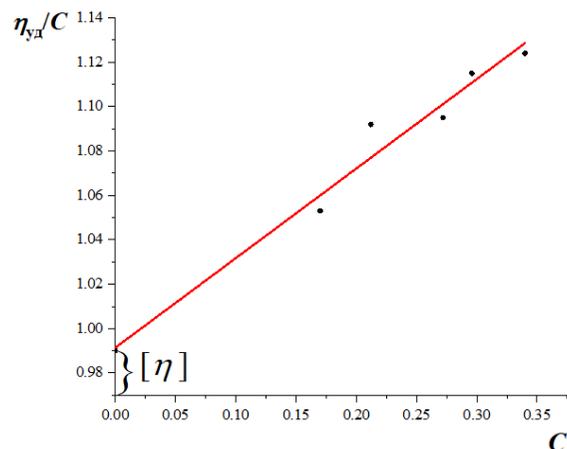


Рис. 35. График зависимости приведенной удельной вязкости ($\eta_{уд}/C$) раствора полистирола в толуоле от концентрации (C)

Для расчёта ММ полистирола используют уравнение Марка — Куна — Хаувинка (27): $[\eta] = K(\overline{M}_n)^\alpha$

Подставляя в это уравнение константы $K = 1,34 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0,71$ для раствора полистирола с ММ от 10^4 до 10^7 в толуоле при 25°C , а также экспериментальное значение характеристической вязкости и решая его в логарифмической форме относительно ММ полистирола, получим:

$$[\eta] = 1,34 \cdot 10^{-4} (\overline{M}_n)^{0,71}$$

$$\lg [\eta] = \lg (1,34 \cdot 10^{-4} (\overline{M}_n)^{0,71}) = \lg (1,34 \cdot 10^{-4}) + 0,71 \cdot \lg (\overline{M}_n)$$

$$\lg (\overline{M}_n) = \frac{\lg [\eta] + 4 - \lg 1,34}{0,71} = 1,408 \cdot \lg [\eta] + 5,455$$

$$\lg (\overline{M}_n) = 1,408 \cdot \lg 0,99 + 5,455 = 1,408 \cdot (-0,004365) + 5,455 = 5,449$$

$$\overline{M}_n = 10^{5,449} = 281200$$

Ответ: $\overline{M}_n = 281200$

3. Рассчитайте относительную ММ белка миоглобина, если постоянные в уравнении Марка — Куна — Хаувинка для раствора данного белка в воде следующие: $K = 2,32 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$; $\alpha = 0,5$; $[\eta] = 3,1 \text{ см}^3/\text{г}$.

Решение:

Для расчётов воспользуемся уравнением Марка — Куна — Хаувинка (27), подставив в него соответствующие данные:

$$3,1 = 2,32 \cdot 10^{-2} M^{0,5}; \text{ тогда}$$

$$M^{0,5} = \frac{1,3 \cdot 10^2}{2,32} = 1,336 \cdot 10^2 = 133,6, \text{ т. е. } M^{0,5} = 133,6.$$

Возведя обе части равенства в квадрат, получим относительную ММ: $M = (133,6)^2 = 17850$.

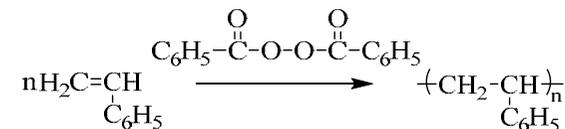
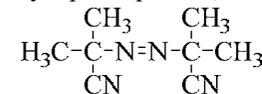
Ответ: 17850.

4.1. Напишите схему получения полистирола в присутствии радикального инициатора. Инициатор предложите самостоятельно.

Решение:

Радикальная полимеризация стирола — это цепной процесс, при котором из мономера (стирола) получают полимер (полистирол). Процесс радикальной полимеризации стирола протекает в присутствии инициатора, в качестве которого можно использовать органический пероксид,

например, пероксида бензоила $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$. Также в качестве инициатора можно использовать азосоединение, например, азодиизобутиронитрил (или динитрил азобисизомасляной кислоты, ДАК)

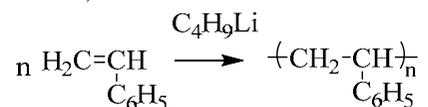


4.2. Напишите схему получения полистирола с помощью ионной полимеризации, предложите инициатор и/или катализатор самостоятельно.

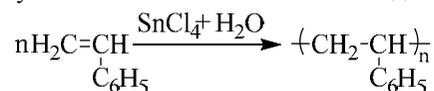
Решение:

Ионная полимеризация стирола — это цепной процесс, который может протекать как по катионному, так и по анионному механизму.

Процесс анионной полимеризации стирола протекает в присутствии инициатора, в качестве которого можно использовать, например, *n*-бутиллитий (в растворе бензола)²⁶:



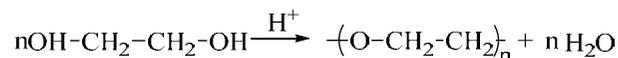
Процесс катионной полимеризации стирола протекает в присутствии катализатора, в качестве которого можно использовать, например, хлорида олова(IV) в присутствии небольших количеств воды:



4.3. Напишите реакцию получения полиэтиленгликоля.

Решение:

Полиэтиленгликоль можно получить с помощью реакций поликонденсации, например:



8.3. Задачи для самостоятельного решения

1. По уравнению Марка — Куна — Хаувинка рассчитайте ММ полиметилметакрилата (ПММ), определённую вискозиметрическим методом, по следующим экспериментальным данным таблицы 4.

Таблица 4

Экспериментальные данные времени истечения из вискозиметра серии растворов ПММ в хлороформе

Концентрация растворов ПММ в хлороформе (С)	Среднее время истечения из вискозиметра (τ, с)	$\eta_{\text{уд.}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$	$\eta_{\text{привед.}} = \frac{\eta_{\text{уд.}}}{С}$
0	159,6		
0,03	173,0		
0,06	191,7		
0,08	213,1		
0,10	234,1		
0,15	293,5		
0,20	398,6		

²⁶ В модельных задачах указан только инициатор, но при проведении полимеризации в лаборатории крайне важно правильно выбирать температуру синтеза, давление и оптимальный растворитель, чтобы проводить реакции безопасно!

Константы в уравнении Марка — Куна — Хаувинка для полиметакрилата в хлороформе: $K = 4,9 \cdot 10^{-5}$ и $\alpha = 0,82$.

Для нахождения характеристической вязкости построить прямую в координатах $\eta_{\text{привед.}}$ от С.

2. Рассчитайте относительную ММ поливинилового спирта, если постоянные в уравнении Марка — Куна — Хаувинка для раствора данного полимера в воде следующие: $K = 4,53 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/2$; $\alpha = 0,74$; характеристическая вязкость $[\eta] = 0,15 \text{ см}^3/2$.

Ответ: 57150.

3. Получение полимеров.

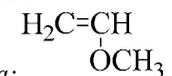
3.1. Напишите схему получения поливинилхлорида с помощью радикальной полимеризации, предложите инициатор самостоятельно.

3.2. Напишите схему получения полиметилметакрилата с помощью радикальной полимеризации, предложите инициатор самостоятельно.

3.3. Напишите схему получения поливинилацетата с помощью радикальной полимеризации, предложите инициатор самостоятельно.

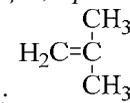
3.4. Напишите схему получения полиакрилонитрила с помощью анионной полимеризации, предложите инициатор самостоятельно.

3.5. Напишите схему получения полиметилвинилового эфира с помощью катионной полимеризации, предложите катализатор самостоятельно.



Формула метилвинилового эфира:

3.6. Напишите схему получения полиизобутилена с помощью катионной полимеризации, предложите катализатор самостоятельно. Формула изобутилена:



Формула изобутилена:

3.7. Напишите схему получения полиэтилентерефталата с помощью реакции поликонденсации.

3.8. Напишите схему получения полиамида-6 с помощью реакции поликонденсации.

3.9. Напишите схему получения полиамида-6,6 с помощью реакции поликонденсации.

3.10. Напишите схему получения фенол-формальдегидной смолы с помощью реакций поликонденсации.

8.4. Вопросы и задания для самостоятельного решения

1. Изоэлектрическая точка пепсина желудочного сока находится при $pH = 2,0$. Какой по знаку заряд получит полиион фермента при помещении его в буферный раствор с $pH = 8,5$?

2. Желатина (ИЭТ 4,7) помещена в раствор при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, в котором $[H^+]$ в 1000 раз больше, чем чистой воде. Какой знак заряда приобретает полиион желатины в этом растворе?

3. Изоэлектрическая точка альбумина равна 4,9. Определите направление движения частиц этого белка при электрофорезе, если его поместить в буферный раствор с концентрацией водородных ионов 10^{-6} моль/л.

4. Белок с pI 3 поместили в 0,01 М раствор соляной кислоты. Изменится ли направление движения этого белка при электрофорезе, если разбавить раствор в 100 раз?

5. В какой последовательности будут выходить белки из хроматографической колонки, если пропустить через колонку с анионитом аммонийный буферный раствор ($pH = 9,25$), содержащий смесь глобулинов крови (α -глобулин (pI 4,8), β -глобулин (pI 5,2), γ -глобулин (pI 6,4))?

6. При $pH = 6$ инсулин при электрофорезе остаётся на старте. К какому электроду полиион инсулина будет перемещаться в децимолярном растворе соляной кислоты?

7. Альбумин с pI 4,8 ввели в буферную смесь с $[H^+] = 7,8 \cdot 10^{-7}$. К какому электроду будут перемещаться полиионы альбумина при электрофорезе в этом растворе?

8. Будет ли набухать желатина (pI 4,7) при комнатной температуре в ацетатном буферном растворе, полученном смешиванием равных объёмов 0,01 М раствора ацетата натрия и 0,05 М раствора уксусной кислоты (pK 4,75)?

9. Напишите формулу лавсана.

10. Напишите формулу нейлона-6.

11. Напишите общую формулу полиуретанов.

12. Приведите примеры каучуков и пластиков.

13. Чем отличается полимеризация от поликонденсации?

14. Чем отличается радикальная полимеризация от ионной полимеризации?

15. Какие инициаторы используют при радикальной полимеризации?

16. Какие инициаторы используются при анионной полимеризации?

17. Какие катализаторы используют при катионной полимеризации?

8.5. Тестовые вопросы

01. Какие полимеры являются биополимерами?

- а) белки
- б) крахмал
- в) полистирол
- г) натуральный каучук

Варианты ответов:

- 1) а, б, в 2) б, в, г 3) а, б, г 4) а, б

02. Белки обладают следующими свойствами:

- а) кислотно-основными
- б) окислительно-восстановительными
- в) комплексообразующими
- г) поверхностно-активными

Варианты ответов:

- 1) а, б, в 2) а, б, в, г 3) а, в, г 4) а, б, г

03. Денатурация — это процесс разрушения природной пространственной структуры белка под воздействием:

- а) изменения температуры
- б) изменения pH
- в) облучения
- г) солей тяжёлых металлов
- д) концентрированных щелочей

Варианты ответов:

- 1) а, б, в 2) а, в, г 3) а, в, д 4) а, б, в, г, д

04. При денатурации разрушаются следующие структуры белка:

- а) первичная
- б) вторичная
- в) третичная
- г) четвертичная

Варианты ответов:

- 1) а, б, в 2) а, б, в, г 3) в, г 4) б, в, г

05. Укажите факторы, от которых зависит заряд молекулы белка:

- а) концентрация ионов водорода в растворе
- б) соотношение количеств карбоксильных и аминогрупп
- в) природа растворителя
- г) степень ионизации функциональных групп

Варианты ответов:

- 1) а, б, в 2) б, в 3) а, в 4) а, б, г

06. Заряд белковой молекулы зависит от:
- а) рН среды
 - б) соотношения групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$
 - в) степени диссоциации ионогенных групп
 - г) рК ионогенных групп
- Варианты ответов:*
1) а, б, в 2) б, в 3) а, в 4) а, б, в, г
07. В ИЭТ белки имеют заряд:
- 1) отрицательный
 - 2) положительный
 - 3) равный нулю
08. Если в молекуле белка больше $-\text{NH}_2$, чем групп $-\text{COOH}$, то рI данного белка находится в среде:
- а) кислой
 - б) нейтральной
 - в) щелочной
 - г) сильнокислой
09. Если в молекуле белка больше групп $-\text{COOH}$, чем групп $-\text{NH}_2$, то рI данного белка находится в среде:
- 1) кислой
 - 2) нейтральной
 - 3) щелочной
 - 4) сильнощелочной
10. Молекула белка будет перемещаться в электрическом поле при:
- а) $\text{pH} > \text{pI}$; б) $\text{pH} = \text{pI}$; в) $\text{pH} < \text{pI}$.
- Варианты ответов:*
1) а, б 2) б, в 3) б 4) а, в
11. Образование раствора полимера происходит в результате протекания следующих стадий:
- а) ограниченное набухание
 - б) растворение
 - в) высаливание
 - г) неограниченное набухание
- Варианты ответов:*
1) а, в 2) а, б 3) а, б, в, г 4) б, г
12. Лёгкость растворения полимера связана
- 1) с наличием лиофобных групп
 - 2) с наличием лиофильных групп
 - 3) с высокой гибкостью макромолекул
 - 4) отсутствием сродства к растворителю

13. Растворы полимеров — это системы:
- а) гомогенные
 - б) гетерогенные
 - в) равновесные
 - г) образующиеся самопроизвольно
 - д) образующиеся несамопроизвольно, требуют стабилизатора
- Варианты ответов:*
1) а, в, д 2) а, в, г 3) б, в, г 4) б, г 5) а, г
14. Свойства истинных растворов НМС и полимеров схожи по
- 1) медленной диффузии растворённых веществ
 - 2) по вязкости
 - 3) самопроизвольности образования
 - 4) оптическим свойствам
15. Свойства коллоидных растворов НМС и растворов полимеров схожи по
- 1) термодинамической устойчивости
 - 2) по вязкости
 - 3) самопроизвольности образования
 - 4) оптическим свойствам
16. Свойства растворов полимеров со свойствами истинных растворов:
- а) агрегативная устойчивость
 - б) большой размер частиц
 - в) электрические свойства
 - г) аномальная вязкость
 - д) гомогенность
- Варианты ответов:*
1) а, б, в 2) б, в, г 3) г, д 4) а, д
17. Какими видами вязкости характеризуют растворы полимеров?
- а) относительная
 - б) удельная
 - в) приведённая
 - г) характеристическая
- Варианты ответов:*
1) а, б, в 2) а, б, в, г 3) а, б, г 4) а, в, г
18. Укажите факторы, от которых зависит характеристическая вязкость:
- а) природа полимера
 - б) относительная ММ полимера
 - в) концентрация полимера в растворе
 - г) скорость взаимного перемещения слоёв
- Варианты ответов:*
1) а, б, в 2) а, б, в, г 3) а, б, г 4) а, б

19. Аномально высокой вязкостью обладают:
 1) истинные растворы
 2) коллоидные растворы
 3) растворы полимеров
20. Вязкость растворов полимеров с увеличением концентрации:
 1) уменьшается
 2) увеличивается
 3) не изменяется.
21. Какая вязкость позволяет судить о конформационных изменениях макромолекул?
 1) удельная
 2) приведённая
 3) характеристическая
 4) относительная
22. Специфические свойства растворов полимеров:
 а) аномальная вязкость
 б) способность к застудневанию
 в) способность к коацервации
 г) способность осаждаться
 д) способность осуществлять коллоидную защиту
Варианты ответов:
 1) а, б, в, г 2) а, б, в, г, д 3) б, в, г, д 4) а, в, г, д
23. На процесс растворения полимеров влияют:
 а) температура
 б) рН среды
 в) природа полимера
 г) природа растворителя
 д) присутствие электролита
Варианты ответов:
 1) а, б, в 2) а, в, г, д 3) а, б, в, г, д 4) а, б, в, г
24. Процессы образования растворов полимеров сопровождаются:
 а) ограниченным набуханием
 б) неограниченным набуханием
 в) уменьшением энергии Гиббса
 г) увеличением энергии Гиббса
Варианты ответов:
 1) б, в 2) а, в 3) б, г 4) а, г
25. Растворению полимеров предшествует
 1) ограниченное набухание
 2) неограниченное набухание
 3) денатурация

- 4) коацервация
26. Выберите неправильное утверждение:
 1) для образования растворов полимеров требуется стабилизатор
 2) растворы полимеров обладают аномально высокой вязкостью
 3) растворы полимеров образуются самопроизвольно
 4) при боковом освещении растворов полимеров наблюдается размытый конус Тиндаля
27. Осмотическое давление растворов полимеров зависит от:
 а) температуры
 б) рН среды
 в) концентрации
 г) ММ полимера
Варианты ответов:
 1) а, б 2) б, в 3) а, б, в 4) а, в
28. Тиксотропия — это:
 1) постепенное сжатие полимерной сетки геля с выделением жидкой фазы
 2) образование геля из золя
 3) выделение полимеров из раствора при введении в раствор электролитов
 4) необратимый переход студня в раствор
29. Процесс набухания полимера является:
 1) самопроизвольным, $\Delta G > 0$
 2) несамопроизвольным, $\Delta G > 0$
 3) самопроизвольным, $\Delta G < 0$
 4) несамопроизвольным, $\Delta G < 0$
30. Набухание белков происходит при:
 а) возникновении отёков
 б) сокращении мышц
 в) переваривании пищи
 г) кулинарной обработке пищи
Варианты ответов:
 1) а, б, в 2) а, в, г 3) а, б, в, г 4) а, в
31. Минимальная степень набухания наблюдается при:
 1) $pH > pI$
 2) $pH = pI$
 3) $pH < pI$
32. Максимальная степень набухания наблюдается при:
 1) $pH > pI$
 2) $pH = pI$
 3) $pH < pI$

33. Более сильное высаливающее действие на раствор белка оказывает:
1) ацетат калия
2) ацетат рубидия
3) ацетат натрия
4) ацетат лития
34. Набухание, которое заканчивается растворением полимера называется:
1) неограниченным
2) ограниченным
3) тиксотропным
4) анизотропным
35. Процесс набухания скелетных мышц медленнее будет происходить в присутствии:
1) сульфата натрия
2) иодида натрия
3) хлорида натрия
4) оксалата натрия
36. Степень набухания белка в ИЭТ:
1) минимальна
2) максимальна
3) не зависит от рН
37. Процесс набухания коллагена соединительной ткани быстрее будет происходить при температуре
1) 25 °С 2) 10 °С 3) 15 °С 4) 40 °С
38. Минимальная скорость процесса набухания миозина скелетных мышц (рI 5,4) наблюдается при рН
1) 7,4
2) 5,4
3) 6,8
4) 3,8
39. Процесс набухания высокомолекулярных соединений сопровождается
1) диффузией полимера в растворитель
2) химическим взаимодействием полимера и растворителя
3) переходом раствора полимера в студень
4) диффузией молекул растворителя в полимер
40. Более интенсивное желатинирование (гелеобразование) в растворах белков происходит при температуре
1) 25 °С
2) 10 °С
3) 15 °С
4) 80 °С

41. Процесс набухания коллагена соединительной ткани быстрее будет происходить при температуре
1) 25 °С
2) 10 °С
3) 15 °С
4) 80 °С
42. Онкотические отёки возникают при:
а) понижении концентрации белков в плазме
б) снижении онкотического давления
в) повышении концентрации белков в крови
г) снижении концентрации электролитов
Варианты ответов:
1) а, б 2) а, в, г 3) а, б, в, г 4) а, в
43. Более интенсивное желатинирование (гелеобразование) происходит в присутствии:
1) хлорида калия
2) хлорида натрия
3) хлорида лития
4) хлорида цезия
44. Более интенсивное желатинирование (гелеобразование) фибриногена крови (рI 5,4) происходит при рН
1) 7,0
2) 5,4
3) 3,1
4) 8,5
45. Способность растворов полимеров осаждаться под действием электролитов называется:
1) высаливанием
2) тиксотропией
3) коацервацией
4) синерезисом
46. К процессам, протекающим в студнях, относятся:
а) денатурация
б) коацервация
в) синерезис
г) диффузия
Варианты ответов:
1) а, б 2) а, в, г 3) а, б, г 4) в, г
47. Факторы, влияющие на процесс высаливания полимеров:
а) природа полимера
б) природа растворителя

- в) рН среды
 г) концентрация электролита
 д) природа электролита
Варианты ответов:
 1) а, б, г 2) б, в, г 3) а, в, г 4) а, б, в 5) все
48. Более сильное высаливающее действие на раствор белка оказывает ион:
 1) Li^+
 2) Na^+
 3) Ca^{2+}
 4) Ba^{2+}
49. Максимальное высаливание полимера достигается при:
 1) $\text{pH} > \text{pI}$
 2) $\text{pH} = \text{pI}$
 3) $\text{pH} < \text{pI}$
50. Слияние водных оболочек нескольких частиц полимеров без объединения самих частиц называется:
 1) желатинированием
 2) синерезисом
 3) тиксотропией
 4) коацервацией
51. Процесс выделения низкомолекулярного растворителя из студня называется:
 1) застудневанием
 2) синерезисом
 3) тиксотропией
 4) денатурацией
52. При синерезисе объём студня:
 1) уменьшается
 2) увеличивается
 3) не изменяется
53. Потеря раствором полимера текучести и переход в студень — это:
 1) желатинирование
 2) тиксотропия
 3) синерезис
 4) коацервация
54. На процесс застудневания влияет:
 а) температура
 б) концентрация полимера
 в) рН среды
 г) присутствие низкомолекулярных электролитов

- Варианты ответов:*
 1) а, б, г 2) а, б, в, г 3) а, б, в 4) б, в, г
55. Увеличение значения порога коагуляции коллоидного раствора при добавлении к нему полимера, называется:
 1) денатурация
 2) коллоидная защита
 3) синерезис
 4) коацервация
56. Необратимый процесс старения студня, сопровождается упорядочением структуры с сохранением первоначальной формы, сжатием сетки и выделением из неё растворителя называется:
 1) синерезис
 2) коалесценция
 3) коагуляция
 4) тиксотропия
57. Явление тиксотропии характерно для:
 1) гелей
 2) суспензий
 3) зольей
 4) истинных растворов
58. Онкотическое давление — это часть осмотического давления крови, обусловленного присутствием:
 1) белков
 2) любых электролитов
 3) неорганических электролитов
 4) НМС
59. Математическая зависимость $[\eta] = KM^a$ — это уравнение:
 1) Галлера
 2) Штаудингера
 3) Эйнштейна
 4) Марка — Куна — Хаувинка
60. Математическая зависимость $P_{\text{осм}} = MRT + Kc^2$ — это уравнение:
 1) Галлера
 2) Эйнштейна
 3) Штаудингера
 4) Марка — Куна — Хаувинка
61. Поливинилхлорид — это:
 а) органический полимер
 б) элементоорганический полимер
 в) неорганический полимер
 г) карбоцепной полимер

Варианты ответов:

- 1) а 2) б, г 3) б 4) а, г 5) в, г
62. Что такое n в полимере?
1) число макромолекул в полимере
2) число макромолекул с i -ой ММ
3) ММ мономера
4) число мономерных звеньев в полимере
63. Выберите примеры, соответствующие конфигурационной изомерии полимеров:
а) «голова–голова», «голова–хвост», «хвост–хвост»
б) изомерия положения двойной связи
в) *цис*- и *транс*-изомеры
г) изотактические и синдиотактические изомеры
- Варианты ответов:*
1) все 2) а, г 3) б, в 4) б
64. Что такое гибкость полимерной цепи?
1) способность цепи изменять форму под влиянием теплового движения звеньев или внешнего поля, в которое помещён полимер
2) взаимное расположение атомов и атомных групп, которое может быть изменено без разрыва связей основной цепи за счёт внутреннего вращения вокруг химических связей
3) взаимное расположение атомов и атомных групп в макромолекуле, которое задаётся в процессе синтеза и не может быть изменено без разрыва связей основной цепи
4) регулярность в расположении асимметрических атомов углерода в основной цепи
65. В каком случае понятие ММ полимера и «макромолекула» теряют свой смысл?
1) сшитый полимер
2) разветвлённый полимер
3) линейный полимер
4) привитой полимер
66. Укажите метод/методы, с помощью которого/которых можно одновременно определить средневесовую ММ и среднечисловую ММ полимера:
1) гель-проникающая хроматография
2) светорассеяние
3) вискозиметрия
4) осмометрия

67. Какие мономеры полимеризуются по механизму катионной полимеризации?
а) олефины с ярко выраженными электроноакцепторными свойствами
б) олефины с ярко выраженными электронодонорными свойствами
в) альдегиды
г) лактоны и лактамы
- Варианты ответов:*
1) б 2) а, в, г 3) б, в, г 4) а
68. Какие стадии характерны для свободно-радикальной полимеризации?
а) инициирование
б) рост цепи
в) обрыв цепи
г) передача цепи
- Варианты ответов:*
1) а, б, в 2) а, б, г 3) а, в 4) все
69. Укажите инициаторы анионной полимеризации:
а) металлы I и II групп (их алкилы, арилы, алкоксиды, амиды)
б) слабые основания (гидроксиды, амины, фосфины)
в) катализаторы Циглера — Натта
г) протонные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$)
- Варианты ответов:*
1) б 2) а, в 3) г 4) а, б
70. Укажите механизм полимеризации стирола в присутствии *n*-бутиллития:
1) анионная полимеризация
2) радикальная полимеризация
3) катионная полимеризация
4) ионно-координационная полимеризация