

ЗАНЯТИЕ №18 СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Вопросы к занятию

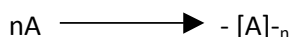
1. Понятие о полимерах: классификация и способы получения.
2. Механизм набухания и растворения полимеров.
3. Понятие о вязкости жидкостей. Аномальная вязкость растворов биополимеров. Уравнение Эйнштейна.
4. Вискозиметрическое определение молекулярной массы полимеров. Вязкость крови.
5. Осмос в растворах биополимеров. Онкотическое давление плазмы крови.
6. Устойчивость растворов биополимеров: высаливание, застудневание, коацервация и их роль в биосистемах.
7. Понятие о студнях. Диффузия в студнях.

§ 1 Общие сведения о высокомолекулярных соединениях

Полимеры (высокомолекулярные соединения) это соединения природного или синтетического происхождения, макромолекулы которых состоят из многократно повторяющихся звеньев, соединенных между собой химическими связями. Если буквой А обозначить повторяющееся звено, а через n – степень повторения, то в общем случае полимер можно записать в виде $[A]_n$. Число n называется степенью полимеризации, если полимер получен методом полимеризации, или степенью поликонденсации, если полимер получен поликонденсацией.

Различают следующие методы синтеза полимеров:

Реакции полимеризации относятся к цепным процессам – реакции протекают по типу полиприсоединения и не сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов. При взаимодействии мономеров друг с другом двойная связь их переходит в насыщенную.



При этом структура повторяющегося звена образующегося полимера совпадает со структурой мономера. При полимеризации полимер с высоким молекулярным весом образуется уже в первые секунды, а с течением времени увеличивается только степень превращения мономера в полимер. Типичные полимеризационные мономеры приведены в таблице 1.

Таблица 1

Полимеризационные полимеры

Полимер	Мономер	Элементарное звено
Полиэтилен	Этилен $H_2C=CH_2$	$\begin{array}{c} \text{---C---C---} \\ \quad \\ H_2 \quad H_2 \end{array}$
Полиакриловая кислота	Акриловая кислота $CH_2=\overset{\overset{H}{ }}{C}-\overset{\overset{O}{ }}{C}-O-H$	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2-\overset{\overset{H}{ }}{C}\text{---} \\ \\ \overset{\overset{O}{ }}{C}-O-H \end{array}$
Полиметакриловая кислота	Метакриловая кислота $CH_2=\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}-\overset{\overset{O}{ }}{C}-O-H$	$\begin{array}{c} \text{---C---C---} \\ \quad \\ H_2 \quad COOH \end{array}$

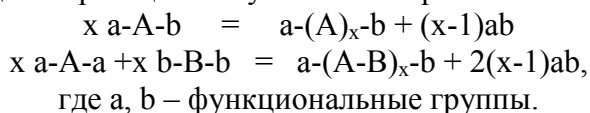
Полиметилметакрилат	Метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$
Полиэтилметакрилат	Этилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)-$
Поливинилхлорид	Винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$
Полистирол	Стирол $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$
Поливинилацетат	Винилацетат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{COCH}_3)-$

Поскольку кратная связь может разрушаться гомо- или гетеролитически, то полимеризация может протекать по радикальному или ионному (катионному или анионному) механизмам. Полимеризация протекает в три стадии:

- 1) инициирования;
- 2) рост цепи;
- 3) обрыв цепи.

Полимеризация может быть инициирована либо под действием физических (фотохимические, термические, ультразвуковое, радиационное инициирование), либо химических (использование инициаторов) факторов.

Реакции поликонденсации относятся к ступенчатым процессам и сопровождаются отщеплением низкомолекулярного продукта. При этом молекулярный вес полимера нарастает постепенно и тем выше, чем больше длительность процесса. При этом из мономеров сначала образуются димеры, которые реагируют друг с другом с образованием тетрамеров и т.д. В поликонденсации могут участвовать как одинаковые, так и разные молекулы. В общем виде эти реакции могут быть изображены схемами:



Линейные макромолекулы образуются только при конденсации бифункциональных мономеров. Если в поликонденсации участвуют молекулы с тремя и большим числом функциональных групп, то образуются полимеры с трехмерной структурой. Некоторые реакции образования поликонденсационных полимеров приведены в таблице 2.

Таблица 2

Типичные конденсационные полимеры

Полимер	Характерная связь	Реакция образования
Полиамид	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{HOOC}-\text{R}^*-\text{COOH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{H} \left[\text{N}(\text{H})-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}^*-\text{CO} \right]_n \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

Белок, шерсть, натуральный шелк		$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-\text{R}^*-\text{COOH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{H} \left[\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}^*-\text{CO} \right]_n \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Сложный полиэфир		$\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{HOOC}-\text{R}^*-\text{COOH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{HO} \left[\text{R}-\text{OCO}-\text{R}^*-\text{COO} \right]_n \text{H} + \text{H}_2\text{O}$
Полиуретан		$\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{OCN}-\text{R}^*-\text{NCO} \rightarrow$ $\rightarrow \left[\text{O}-\text{R}-\text{OCO}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{R}^*-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{CO} \right]_n \text{H}$
Фенолформальдегидный		$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{O}=\text{C}-\text{H} \rightarrow \left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \right]_n + \text{H}_2\text{O}$
Полисилоксан		$\begin{array}{c} \text{OH} & \text{OH} \\ & \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} & + & \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} \\ & \\ \text{OH} & \text{OH} \end{array} \rightarrow$ $\begin{array}{c} \text{OH} & \text{OH} \\ & \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH} & + \text{H}_2\text{O} \\ & \\ \text{OH} & \text{OH} \end{array}$

Полимераналогичные превращения представляют собой реакции, протекающие без изменения степени полимеризации. При этом полимер подвергается воздействию химических реагентов, и функциональные группы полимеров вступают в реакции замещения, присоединения и др.

Многообразие высокомолекулярных соединений затрудняет классификации полимеров. Выделяют следующие принципы классификации.

I. По происхождению:

1. Природные или биополимеры (например белки, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук, гуттаперча).
2. Синтетические полимеры (полиэтилен, полиамиды, эпоксидные смолы), получаемые методами полимеризации и поликонденсации.

II. По природе:

1. Органические – содержат атомы углерода, водорода, азота, кислорода, галогенов.
2. Элементорганические – содержат как органические, так и неорганические группы (например, полидиметилсилоксан).
3. Неорганические – не содержат связей углерод-водород. Гомоцепные неорганические полимеры – линейные модификации серы и селена.

III. По химическому составу молекулы

1. Карбоцепные полимеры, у которых основная цепь построена только из углеродных атомов.
2. Гетероцепные полимеры, основная цепь которых содержит не менее двух различных атомов в элементарном звене.

По форме макромолекул (рисунок 15.1) различают линейные, двутяжевые, разветвленные и сшитые полимеры.

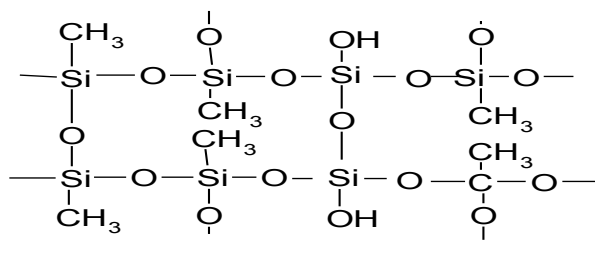
В **линейных полимерах** структура молекул представлена в виде длинной цепочки. Такие молекулы изогнуты, переплетены, но могут взаимно перемещаться при нагревании материала. Материал способен растворяться в различных растворителях. Отдельные цепи макромолекул связаны межмолекулярными силами, и величина межмолекулярного взаимодействия определяет технические свойства полимера. Отсутствие разветвлений и наличие полярных групп увеличивает эти силы, повышая плотность упаковки макромолекул и температуру размягчения полимера при нагревании.

Структура **сшитых полимеров** может быть сравнена с сеткой, где отдельные молекулы связаны «перемычками», «мостиками сшивающего агента» и поэтому не могут свободно перемещаться друг относительно друга. Такой материал не растворим ни в одном растворителе, но может набухать. Сшитые полимеры обладают большей твердостью и теплостойкостью. Примерами образования пространственных структур могут служить вулканизация силиконовых оттисковых материалов. Сетчатую структуру имеет полидиметилсилоксан:

Рисунок 15.1

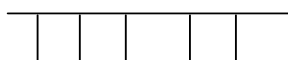
Классификация полимеров по форме макромолекул.

Линейный полимер



Двухцепочечные полимеры

Лестничный полимер



спирополимер



Разветвленные полимеры

Звездообразный полимер



Гребнеобразный полимер

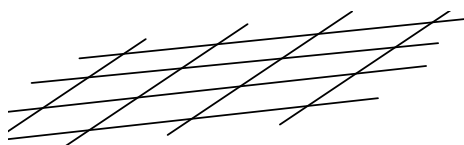


Сшитые полимеры

Редко «сшитый»



Густо сшитый «паркетный»



Различают **гомополимеры**, макромолекулы которых построены из звеньев одного мономера, и **сополимеры**, макромолекулы которых построены из двух или более мономеров. Соплимеры могут быть

- 1) **статистическими** – со случайным чередованием мономеров одного типа;
- 2) **регулярно чередующимися** – они содержат звенья обоих мономеров в эквимольных количествах и с правильным чередованием их по цепи;
- 3) **блок-сополимерами**, которые представляет собой линейный полимер с длинными последовательностями (блоками) одинаковых звеньев, разделенные блоками других звеньев;
- 4) **привитыми (графт-сополимерами)**, в которых линейные молекулы одного полимера химически присоединены к линейным молекулам другого полимера. Они являются разветвленными сополимерами, у которых основная цепь состоит из звеньев одного мономера, а к ней присоединена одна или больше боковых цепей, построенных из звеньев другого мономера.

Особо выделяют класс **полиэлектролитов**, звенья которых содержат функциональные группы (ионогенные группы), способные к электролитической диссоциации. Все белки, нуклеиновые кислоты и пр. являются полиэлектролитами. По характеру ионов, образующихся при диссоциации различают полиэлектролиты:

Анионные – они диссоциируют с образованием **полианиона** поликарбоновой или полисульфоновой кислоты и катиона металла или протона. К ним относятся полиакриловая кислоты, полиметакрилаты металлов, нуклеиновые кислоты, ДНК и т.д., содержащие $-\text{COO}^-$ и $-\text{SO}_3^-$ группы.

Катионные – диссоциируют с образованием гидроксильных групп или способны присоединять протон по основной аминогруппе с образованием **поликатиона** и низкомолекулярного аниона. Примером является полиэтиленмин $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-]_n$ и др.

Амфолитные – полимеры содержат и карбоксильные и аминогруппы, к ним относятся белки. В зависимости от pH раствора полиионы белков имеют положительный заряд в кислой среде (за счет протонирования аминогрупп) или отрицательный заряд в щелочной среде (за счет ионизации карбоксильных групп). Однако возможно и *изоэлектрическое* состояние, когда число ионизированных кислотных равно числу ионизированных основных групп. При этом суммарный заряд макроиона равен нулю, а значение pH раствора, отвечающее этому состоянию называется *изоэлектрической точкой*.

§ 2 Свойства растворов ВМС

Высокомолекулярные соединения могут образовывать как истинные растворы, так и лиофильные коллоидные растворы. Характер раствора зависит от природы полимера и растворителя, концентрации и молекулярной массы полимера в растворе. Однако вне зависимости от природы растворы полимеров существенно отличаются от растворов низкомолекулярных жидкостей механизмом растворения и диффузии, значительно большей вязкостью, осмотическим давлением, а также способностью макромолекул к конформационным превращениям в растворах. Последнее особенно важно для биополимеров – белков, нуклеиновых кислот и полисахаридов, свойства и вовлеченность которых в биохимические процессы определяется не только от строением элементарного звена, но и расположением в пространстве, изменяющимся в зависимости от условий – температуры, pH среды, концентрации солей.

Изучение поведения макромолекул в растворе имеет большое значение. Высокомолекулярные соединения не существуют в газообразном состоянии и всю основную информацию о свойствах индивидуальных макромолекул, их конформациях и размерах, молекулярных массах и распределении по молекулярным массам можно получить только при изучении растворов. Изучение свойств полимерных растворов и

отношения полимеров к разным растворителям необходимо для целенаправленного и обоснованного применения полимерных материалов в растворенном состоянии в качестве кровезаменителей, агентов снижения вязкости крови, противовирусных средств, а также в твердом состоянии – для ускорения заживления костных дефектов, имплантантов, хирургических нитей, шунтов.

2.1 Механизм набухания и растворения полимеров

В настоящее время нет единой теории, которая позволяла бы предсказать способность полимеров растворяться в различных растворителях. Поэтому применяют известное эмпирическое правило – подобное растворяется в подобном.

В отличие от растворения низкомолекулярных веществ, при котором происходит в основном диффузия растворяемого вещества в растворитель, растворение ВМС сопровождается взаимной диффузией полимера и растворителя. Это обусловлено большим размером макромолекул полимеров и существованием в массе полимера двух типов связи: внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий (водородные связи, электростатические взаимодействия).

Набухание – это начальная стадия растворения полимеров заключается в самопроизвольном поглощении полимером растворителя, и сопровождается увеличением объема и массы взятого образца ВМС.

Размеры макромолекул полимера по сравнению с размерами молекул растворителя огромны, поэтому обладают очень малой подвижностью, в то время как подвижность молекул растворителя велика. При соприкосновении полимера с растворителем молекулы последнего активно проникают в фазу полимера, а огромные макромолекулы за это время не успевают перейти в фазу растворителя. При этом молекулы растворителя проникают между элементами структуры полимера (ассоциатами и доменами), раздвигают отдельные макромолекулы, вызывая межструктурное и внутрискруктурное набухание. При этом полимер как бы играет роль растворителя, а низкомолекулярный растворитель – растворяемого вещества. Набухание позволяет ослабить силы межмолекулярного взаимодействия, препятствующие растворению полимера. Набухший полимер, представляющий собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере, какое-то время сосуществует с чистым растворителем. Через некоторое время, когда цепи полимера уже достаточно разделены, они начинают медленно диффундировать в растворитель. Возникает слой более разбавленного раствора полимера, сосуществующий со слоем более концентрированного раствора. По истечении некоторого времени концентрация обоих слоев становится одинаковой, слои сливаются, образуя гомогенную однофазную систему.

Способность полимеров к растворению во многом определяется гибкостью макромолекул. **Гибкость** – способность полимерной цепи к внутреннему вращению звеньев вокруг углерод-углеродных сигма-связей, протекающему без разрыва химических связей, т.е. способностью изменять свою конформацию. **Конформации макромолекулы** в растворе представляют собой различные ее пространственные формы, возникающие в результате вращения отдельных молекулярных фрагментов вокруг одинарных связей с сохранением валентного угла (для карбоцепных полимеров $109^{\circ}28'$) и стабилизирующиеся вследствие возникновения межмолекулярных связей между отдельными группами данной макромолекулы и с молекулами веществ, находящихся в растворе. Выделяют **линейную** – максимально растянутую конформацию макромолекулы, **клубкообразную** – частично свернутую конформацию и **глобулярную** – максимально свернутую и плотную конформацию, когда молекула не взаимодействует с растворителем, а замкнута сама на себя. В первом случае макромолекула сольватирована и находится в растворенном состоянии (истинный раствор полимера). В последнем – отсутствуют взаимодействия макромолекула-растворитель, и полимер выпадает в осадок. **У полиэлектролитов** развернутой конформации соответствует ионизированное состояние большинства ионогенных групп полимера (электростатическое отталкивание между звеньями распрямляет макромолекулу); свернутой конформации – состояние, когда все ионогенные группы недиссоциированы, что достигается или в **изоэлектрической точке** путем регулирования pH или при введении внешнего низкомолекулярного электролита, подавляющего диссоциацию ионогенных групп, что приводит к **высаливанию** полимера.

Если полимер является **сшитым**, то его растворение заканчивается на стадии набухания. Количественной мерой набухания является степень набухания α , которая определяется как

$$\alpha = \frac{(V - V_0)}{V_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0}$$

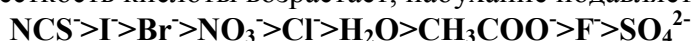
где V_0 и V , m_0 и m – соответственно объемы и массы исходного и набухшего образца полимера.

Степень набухания сшитого полимера зависит от природы полимера, жесткости цепей, лиофильности макромолекул, природы растворителя, температуры. Полярные сшитые полимеры лучше набухают в полярных растворителях, а неполярные – в неполярных (каучук в бензоле).

На набухание полиэлектролитов особенно сильно влияет рН среды, присутствие электролитов. Степень набухания уменьшается с увеличением жесткости кислот-катионов в ряду:



жесткость кислоты возрастает, набухание подавляется



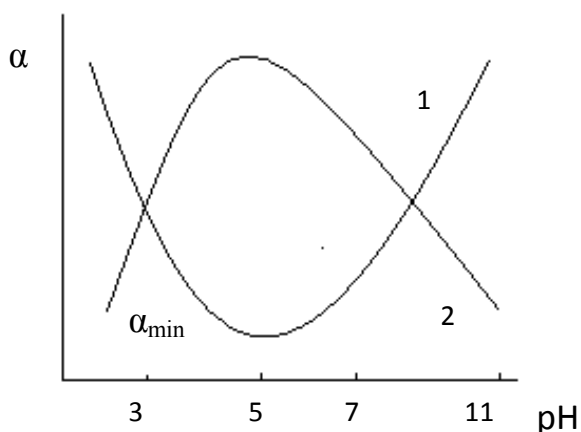
жесткость основания возрастает, набухание уменьшается.

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

В ряду анионов те из них, которые находятся правее воды, подавляют набухание, мешая образованию гидратной оболочки молекул ВМС. Те анионы, которые находятся правее воды, слабо гидратируются. Но такие анионы, подавляя свойства ПАВ, ослабляют межмолекулярные связи ВМС, а, следовательно, облегчают набухание с последующим растворением. Те же ионы образуют ряды с обратной последовательностью, если располагать их по коагулирующему высаливающему действию на растворы ВМС. Так анионы I^- , NCS^- слабо гидратируются, и не высаливают ВМС даже при высоких концентрациях. **Влияние рН** на набухание демонстрирует рис. 1, из которого видно, что степень набухания белка минимальна в изоэлектрической точке, а склонность к **коагуляции** максимальна.

Рисунок 15.2

Влияние рН на набухание 1 и коагуляцию 2 желатина



2.2 Нарушение устойчивости растворов ВМС

В случае разбавленных растворов молекулы полимеров не связаны друг с другом. В концентрированных растворах макромолекулы могут взаимодействовать за счет возникновения водородных связей, электростатических сил и образовывать *рои* или *ассоциаты*. С увеличением концентрации и понижением температуры размеры и длительность существования ассоциатов макромолекул увеличивается. При определенных условиях ассоциаты становятся настолько большими и прочными, что их можно рассматривать как новую фазу, в результате чего раствор расслаивается, что может проявиться в **коацервации** – выделении новообразовавшейся фазы в виде мельчайших капель, обогащенных полимером. В результате одна из фаз системы – раствор ВМС в растворителе, а другая – раствор растворителя в ВМС. Если растворителем является полярная жидкость, например вода, то мельчайшие капельки могут приобретать электрический заряд (это доказывается их способностью к электрофорезу), что придает этим термодинамически неравновесным системам некоторую устойчивость. Такие системы, называемые **коацерватами**, близки по свойствам к типичным эмульсиям и играют важную роль в живых организмах. Согласно одной из теорий происхождения жизни на земле (А.И. Опарин) коацерваты являются зародышами древних форм жизни. Обычно при длительном стоянии системы, в которой произошла коацервация, образуются два гомогенных жидких слоя, состоящих из фаз с различным содержанием ВМС. Коацервацию используют при микрокапсулировании лекарств. Для этого лекарственное вещество диспергируют в растворе полимера, а затем, изменяя температуру или pH среды, испаряя часть растворителя или вводя высаливатель, выделяют из раствора фазу, обогащенную полимером. Мелкие капли этой фазы отлагаются на поверхности капсулированных частиц, образуя сплошную оболочку. Микрокапсулирование лекарств обеспечивает устойчивость, пролонгирует действие, маскирует неприятный вкус лекарств. В научных исследованиях микрокапсулы могут использоваться как модели живой клетки.

Застудневание. В результате ограниченного набухания ВМС или частичного испарения растворителя из раствора ВМС образуются студни. **Студень** можно рассматривать или как ограниченно набухший полимер или концентрированный раствор полимера. В достаточно концентрированных растворах за счет сцепления макромолекул между собой могут образовываться постоянные пространственные сетки, благодаря чему раствор превращается в студень. На процесс **застудневания** влияют:

1. концентрация растворов (с увеличением концентрации раствора застудневание ускоряется);
2. форма частиц или молекул (линейные молекулы застудневают легче, чем клубкообразные);
3. температура (с понижением температуры застудневание облегчается).
4. действие электролитов и ПАВ (небольшие концентрации электролитов способствуют ускорению застудневания);
5. время (от нескольких минут до недель).

При старении студней происходит самопроизвольное выделение жидкости, сопровождающееся уплотнением пространственной сетки и возникновением и упрочнением новых контактов между макромолекулами. Такой процесс называется **синерезисом**. Пример синерезиса – отделение сыворотки при свертывании крови.

Студни, в отличие от гелей, **не обладают тиксотропией** – способностью восстанавливать свою структуру во времени после ее разрушения. Это означает, что образование геля из золя обратим (золь \leftrightarrow гель), тогда как получение раствора ВМС из студня невозможен.

В студнях, как и в растворах, могут протекать химические реакции. Скорость диффузии ионов и молекул в студнях зависит от концентрации студня. В 1886 г. Р. Лизеганг наблюдал образование осадка $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в студне желатина, пропитанного раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Если в центр пластины желатина ввести раствор AgNO_3 , то реакция

между бихромат-ионами и ионами серебра будет протекать не только в месте введения раствора, а по всей пластине. При этом наблюдается чередование полос: красноватые кольца бихромата серебра и неокрашенные кольца геля. По мере удаления от места введения реагента растет ширина неокрашенных колец, а интенсивность окраски уменьшается. Наблюдается **периодическая реакция**.

Для образования осадка серебра бихромата необходимо достижение насыщения раствора этим веществом. При выпадении осадка ближайшее пространство обедняется ионами серебра больше, чем бихромат-ионами согласно стехиометрии ионной реакции. Поэтому ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ продолжают диффундировать по студню, не находя достаточного количества Ag^+ , и осадок не образуется. Таким образом, за окрашенным кольцом следует неокрашенное.

Периодические (колебательные) реакции лежат в основе ряда биологических процессов: генерации нервных импульсов, мышечного сокращения, генерации биоритмов, образовании почечных и других камней.

Высаливание. Под высаливанием ВМС понимают выделение полимера из раствора при введении электролитов и неэлектролитов. Снижение устойчивости раствора ВМС происходит при уменьшении лиофильности полимера, что может быть достигнуто при введении не только добавлением хорошо гидратируемых ионов (рассмотрено выше), но и растворителя-неэлектролита, в котором полимер растворим хуже, чем в воде. Например, желатин, растворенный в воде, будет высаливаться при добавлении этанола.

§ 3 Реологические свойства полимеров

Различают разбавленные, концентрированные и умеренно-концентрированные растворы полимеров. Разбавленным раствором полимера называют такой раствор, в котором макромолекулы находятся друг от друга на расстояниях, значительно превышающих их собственные геометрические размеры. В разбавленном растворе имеются хорошо выраженные области, занятые каждой одной макромолекулой, в которых средняя концентрация звеньев отлична от нуля, и области, не занятые макромолекулами, в которых концентрация звеньев полимера равна нулю. Под умеренно концентрированными растворами понимают растворы, в которых содержание полимера достаточно для установления одинаковой концентрации звеньев во всем объеме раствора. К концентрированным относят растворы полимеров, в которых имеет место взаимодействие макромолекул друг с другом. Положение граничных областей между разбавленными, умеренно-концентрированными и концентрированными растворами зависит от степени полимеризации макромолекул и от природы полимера и растворителя.

В разбавленном растворе длинная гибкая макромолекула сворачивается в так называемый статистический клубок, возникающий как наиболее вероятная конформация в результате внутримолекулярного движения у многих полимеров. Такие макромолекулярные клубки могут двигаться относительно молекул растворителя поступательно. Это движение может быть хаотическим (броуновское движение), направленным (диффузия), или движение в центробежном поле (седиментация). Энергия, рассеиваемая в форме теплоты в процессе течения жидкости, оценивается характеристической вязкостью $[\eta]$. Как известно, растворы полимеров обладают более высокой вязкостью по сравнению с низкомолекулярными жидкостями. Это происходит потому, что даже в разбавленном растворе макромолекула, находясь в ламинарном потоке растворителя, разными своими частями оказывается в слоях, движущихся с различными скоростями. В результате этот молекулярный клубок испытывает действие момента сил, который заставляет его вращаться в потоке, что приводит к дополнительной затрате энергии. Снижение вязкости с увеличением напряжения или градиента скорости объясняется разворачиванием молекулярных клубков и их взаимной ориентацией в потоке, которая нарушается тепловым движением. Поэтому степень ориентации зависит

от соотношения интенсивности теплового движения и величины приложенного напряжения или градиента скорости. Чем больше градиент скорости, тем меньше роль теплового движения, тем больше ориентация и тем меньше вязкость. Когда макромолекулы полностью ориентированы, вязкость раствора перестает меняться с напряжением сдвига, т.е. наблюдается течение с наименьшей ньютоновской вязкостью.

Для исследования гидродинамических свойств полимеров в разбавленных растворах наиболее часто применяется метод вискозиметрии как один из самых простых в аппаратном оформлении. Этот метод позволяет получить такие важные характеристики макромолекул как молекулярная масса, размеры, коэффициент набухания макромолекулярного клубка, степень полидисперсности макромолекул.

Как известно, вязкость (внутреннее трение жидкости) обусловлена взаимодействием молекул жидкости и проявляется при ее течении. Рассмотрим модель слоистого течения жидкости. Течение жидкости в капилляре диаметром x характеризуется градиентом скорости dv/dx вследствие того, что слой жидкости, непосредственно примыкающий к стенке капилляра, остается неподвижным, а слой, находящийся в центре капилляра, движется с максимальной скоростью. Ламинарное течение жидкости описывается законом Ньютона, согласно которому напряжение сдвига τ , вызывающее течение жидкости, пропорционально градиенту скорости течения:

$$\tau = \eta dv/dx$$

Коэффициент пропорциональности η называется **динамическим коэффициентом вязкости или просто динамической вязкостью** с размерностью Па·с или дин·с/см².

Кинематическая вязкость есть отношение динамической вязкости к плотности раствора:

$$\nu = \mu/\rho$$

Размерность кинематической вязкости м²·с, см²/с.

Измерение вязкости жидкостей проводят чаще всего в капиллярных вискозиметрах. Оно базируется на уравнении Пуазейля, которое, в свою очередь, выведено из закона Ньютона:

$$Q = \pi r^4 \Delta P t / \eta l$$

где Q – количество жидкости, протекающей через капилляр за время t ;

r, l – радиус и длина капилляра соответственно;

ΔP – разность давлений на концах капилляра.

Если жидкость течет под действием собственного веса, то

$$\Delta P = \Delta h \cdot \rho$$

где Δh – высота столба жидкости в приборе;

ρ – плотность жидкости;

g – ускорение свободного падения.

Решая уравнение Пуазейля относительно η , получим:

$$\eta = K \rho t,$$

где $K = (\pi r^4 \Delta h g) / 8 Q l$ называется постоянной вискозиметра и находится по времени истечения жидкости с известной вязкостью и плотностью

При исследовании разбавленных растворов полимеров определяют обычно не **абсолютную**, а **относительную вязкость** т.е. отношение вязкости раствора полимера η к вязкости чистого растворителя η_0 , которое при условии, что плотности разбавленного раствора полимера и чистого растворителя практически совпадают, равно

$$\eta = \eta / \eta_0 = t / t_0,$$

где t и t_0 – времена истечения соответственно раствора и чистого растворителя. Отношение $(\eta - \eta_0) / \eta_0$ показывает относительный прирост вязкости вследствие введения в растворитель полимера и называется **удельной вязкостью** $\eta_{уд}$, а отношение $\eta_{уд} / C = \eta_{пр}$ **приведенной вязкостью** и $\lim \eta_{уд} / C$ при $C \rightarrow 0$ называется **характеристической вязкостью** $[\eta]$.

Характеристическая вязкость определяет поведение изолированных макромолекул. Она представляет собой меру потерь энергии на трение изолированных макромолекул о растворитель при их вращении в потоке в результате поступательного движения с градиентом скорости, отличным от нуля. Характеристическая вязкость зависит, от природы растворителя и температуры раствора, от размеров макромолекул в растворе и молекулярной массы полимера.

Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полимера описывается уравнением Хаггинса:

$$\eta_{уд}/C = [\eta] + bC$$

Уравнение Хаггинса справедливо для незаряженных полимеров, приведенная вязкость которых $\eta_{пр}$ линейно убывает с уменьшением концентрации раствора, стремясь при экстраполяции к своему пределу – характеристической вязкости $[\eta]$.

Для растворов ионизированных макромолекул при низких ионных силах зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора аномальна: их приведенная вязкость с уменьшением концентрации полиэлектролита нелинейно возрастает. Это делает невозможным определение характеристической вязкости раствора полиэлектролита путем экстраполяции измеренной в таких условиях приведенной вязкости к нулевой концентрации полимера.

Для определения характеристической вязкости водных растворов полиэлектролитов Фуоссом было предложено следующее уравнение:

$$C/\eta_{уд} = 1/[\eta] + B \cdot C^{1/2}$$

где B – константа, характеризующая взаимодействие макромолекул в воде. Подставляя в данное уравнение значения C и $\eta_{уд}$ (определённые методом вискозиметрии), строят график зависимости $C/\eta_{уд}$ от $C^{1/2}$, который имеет прямолинейный характер и экстраполируют его к нулевому значению $C^{1/2}$. Величина отрезка, отсекаемого прямой на оси $C/\eta_{уд}$, обратно пропорциональна характеристической вязкости раствора полиэлектролита в воде.

Возрастание приведенной вязкости при разбавлении раствора полиэлектролита вызвано так называемым полиэлектролитным набуханием, т.е. увеличением объема и соответственно линейных размеров макромолекулярных клубков из-за увеличения электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи. При разбавлении раствора полиэлектролита ионная сила раствора, создаваемая самим полиэлектролитом, уменьшается. По мере разбавления все большее количество компенсирующих низкомолекулярных противоионов уходит из объема заряженного макромолекулярного клубка, образуя вокруг него диффузный слой, расширяющийся с разбавлением. Эффективный заряд макромолекул соответственно возрастает, что и приводит к дополнительному набуханию полиэлектролитных клубков. Следует отметить, что удельная вязкость раствора полиэлектролита при разбавлении уменьшается. Возрастает именно приведенная вязкость, которая, как и характеристическая вязкость, пропорциональна эффективному объему, занимаемому полиионом в растворе.

Полиэлектролитное набухание можно устранить путем введения в исходный раствор некоторого избытка нейтрального низкомолекулярного электролита или путем поддержания постоянной ионной силы раствора при разбавлении. Тогда концентрация компенсирующих противоионов в молекулярных клубках не изменяется при разбавлении, и полиэлектролит в растворе ведет себя как незаряженный полимер: приведенная вязкость линейно уменьшается с уменьшением концентрации. Аналогичное поведение обнаруживает полиэлектролит в растворителях с относительно низкой диэлектрической проницаемостью, в которых электролитическая диссоциация практически полностью подавлена. Полиэлектролит в растворе ведет себя как незаряженный полимер: приведенная вязкость линейно уменьшается с уменьшением концентрации, и зависимость $\eta_{пр}$ от концентрации раствора описывается уравнением Хаггинса.

Полиэлектrolитное набухание полимера оценивается коэффициентом полиэлектrolитного набухания α , который определяется отношением характеристической вязкости водного раствора полимера $[\eta_b]$ к характеристической вязкости водно-солевого раствора полимера $[\eta_c]$.

$$\alpha = [\eta_b] / [\eta_c]$$

Полиэлектrolитное набухание наблюдается также при изучении зависимости вязкости раствора слабого полиэлектrolита от pH или от степени ионизации.

Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимера обычно выражают эмпирическим уравнением Марка-Хаувинка-Куна:

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

где K и α – постоянные; α – составляет 0,6-0,8 и зависит от гибкости цепи полимера и его взаимодействия с растворителем.

Уравнение может быть выведено теоретически, если исходить из уравнения Эйнштейна для движения сферических частиц, не взаимодействующих с растворителем, и предположения, что клубки полимера непроницаемы для растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = 2,5\varphi = 2,5 \frac{v}{V} = 2,5 \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi R_e^3}{V}$$

где φ – объемная доля сферических частиц, v – объем сферических частиц, V – объем раствора, R_e – эффективный радиус сферы, n – число сферических частиц.

Очевидно, что для расчета молекулярной массы полимера по формуле необходимо предварительное определение констант. Поэтому вискозиметрический метод определения молекулярной массы является лишь относительным. Константы K и α находят, представив уравнение Марка-Хаувинка-Куна в логарифмической форме:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \cdot \lg M$$

Молекулярные массы серии узких фракций полимера определяют с помощью какого-либо абсолютного метода (осмометрии, светорассеяния и др.). Затем для этих фракций методом вискозиметрии находят значения характеристической вязкости и подставляют данные в уравнение. Из графической линейной зависимости находят K и α . В дальнейшем по графику по значению $[\eta]$ можно определить M .

§ 4 Осмотическое давление растворов биополимеров. Уравнение Галлера

Для растворов полимеров, как и для растворов низкомолекулярных веществ, характерны коллигативные свойства: осмос, диффузия. Отличительной особенностью растворов полимеров является то, что экспериментально определенное осмотическое давление для раствора ВМС заданной концентрации значительно превышает вычисленное по закону Вант-Гоффа. Это связано с тем, что макромолекула благодаря большим размерам и гибкости цепи ведет себя в растворе как несколько более коротких молекул. Поэтому роль кинетического элемента играет не вся макромолекула, а отдельные ее сегменты, обладающие относительной подвижностью. Число подвижных сегментов возрастает с увеличением гибкости цепи макромолекулы и с ростом концентрации ВМС в растворе. Для расчета осмотического давления растворов ВМС используют уравнение Галлера:

$$\pi = \frac{RT}{M} C + \beta C^2 \quad \text{или} \quad \frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + \beta C$$

где C – массовая концентрация ВМС в растворе, г/л; M – средняя молярная масса ВМС, г/моль; β – коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекулы.

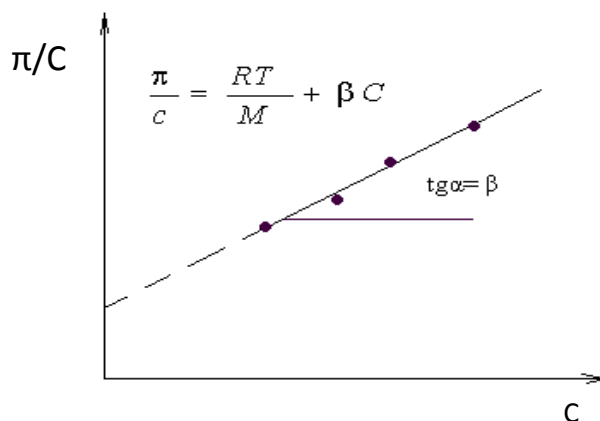
При небольших концентрациях полимера ($\beta C^2 \rightarrow 0$) и для полимеров, молекулы которых имеют форму сферических глобул, например гемоглобина ($\beta = 0$), уравнение Галлера переходит в уравнение Вант-Гоффа

$$\pi = \frac{RT}{M} C$$

Экспериментальное изучение влияния концентрации ВМС в растворе на его осмотическое давление позволяет с помощью графической зависимости величины π/C от C определить значение средней молекулярной массы полимера M и коэффициента β , который численно равен тангенсу угла наклона прямой в координатах $\pi/C=f(C)$ (рисунок 15.3).

Рисунок 15.3

Определение средней молекулярной массы полимера.



В сложных биологических системах, содержащих неэлектролиты, электролиты и белки, каждый из этих компонентов вносит свой вклад в суммарное осмотическое давление. Вклад, обусловленный наличием белков, называется онкотическим давлением.

§ 5 Свойства крови. Онкотическое давление плазмы и сыворотки крови

Как известно, общее содержание всех белков в крови в норме составляет 65-85 г/л. К ним относятся альбумин – 52-58% всех белков крови, глобулины (α_1 , α_2 , β , γ) и фибриноген. Уровень белков крови отражает состояние белкового обмена, иммунный статус организма. В целом белки крови определяют величину вязкости крови, онкотического давления, буферные свойства крови, способность крови осуществлять транспортную функцию и иммунную защиту. Вязкость крови в 4-5 раза выше вязкости воды и играет важную роль в поддержании гемодинамических отношений в кровеносной системе. Онкотическое давление плазмы крови обусловлено всеми белками крови, но основной вклад (на 80%) вносит альбумин. Величина онкотического давления составляет 1/200 осмотического давления, или 25-30 мм рт. ст., или 2 мосмоль/л. Белки, будучи осмотически активными частицами, не способны, как правило, выходить за пределы кровеносных сосудов и поэтому обеспечивают сохранение воды во внутрисосудистом секторе. Благодаря этому белки играют важную роль в трансапиллярном обмене. Гипопротеинемия, возникающая, например, в результате истощения, кахексии, сопровождается отеками тканей (переходом воды в межклеточное пространство).