

Занятие №36

Устойчивость растворов ВМС

При определенных условиях в растворах ВМС, так же как и у золей, можно наблюдать укрупнение частиц, т.е. процесс коагуляции. Однако в отличие от золей период скрытой коагуляции растворов ВМС весьма продолжителен, иногда даже вовсе не переходящий в явную форму. Явная коагуляция раствора ВМС может протекать в форме высаливания или застудневания.

Высаливание — это выделение в осадок растворенного вещества, вызываемое добавкой к раствору больших количеств нейтральных солей. Если для коагуляции золей требуется ничтожно малое количество электролитов (ммоль/л), то для высаливания ВМС требуются очень большие количества солей (нередко концентрация достигает насыщения). Высаливание из растворов ВМС существенно отличается от коагуляции золей электролитами. В данном случае процесс не связан с понижением ζ -потенциала до критического, поскольку у растворов ВМС он почти не играет никакой роли.

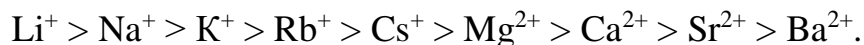
Высаливание наступает вследствие нарушения сольватной связи между макромолекулами ВМС и растворителем, т.е. вследствие десольватации частиц. Это приводит к постепенному понижению растворимости ВМС и в конечном итоге к выпадению его в осадок. Высаливающее действие электролита проявляется тем сильнее, чем больше степень сольватации его ионов, т.е. чем выше его способность десольватировать макромолекулы ВМС. Коагуляцию растворов ВМС вызывают оба иона прибавленного электролита. Высаливающим действием обладают не только соли, но также все вещества, способные взаимодействовать с растворителем и понижать растворимость ВМС. Например, хорошо высаливают желатин из водных растворов ацетон и спирт, так как они легко связываются с водой и тем самым дегидратируют частицы желатина.

По высаливающему действию ионы электролитов располагаются в лиотропные ряды:

ряд анионов:



ряд катионов:



Высаливающее действие ионов в приведенных рядах ослабевает слева направо. Часто осаждение полимера проводят, приливая к раствору жидкость, в которой он менее растворим ("осадитель"). Чем ниже растворимость ВМС в данном растворителе, тем быстрее и полнее происходит высаливание. У одного и того же полимера растворимость зависит от длины макромолекул. Чем больше их длина и молекулярная масса, тем меньше растворимость ВМС и легче происходит высаливание частиц. Это свойство используют при анализе полидисперсных систем. Постепенно прибавляя к раствору возрастающие количества осадителя, можно выделить из раствора отдельные фракции частиц. Высаливание применяют во многих технологических процессах (в мыловарении, при выделении красок и канифоли, в производстве искусственных волокон).

Часто явная коагуляция растворов ВМС происходит в форме застудневания. При этом осадка не образуется, а вся система, утрачивая текучесть, переходит в особое состояние, называемое студнем. Застудневание может происходить:

- 1) в результате межмолекулярного притяжения между макромолекулами ВМС;
- 2) за счет возникновения между молекулами ВМС водородных связей;
- 3) при введении добавок посторонних веществ, способствующих образованию дополнительных химических связей ("сшивающих мостиков") между макромолекулами ВМС.

Процесс сцепления макромолекул во всех случаях приводит к образованию единого агрегата – сплошной структурной сетки из частиц ВМС, захватывающей полностью весь объем растворителя. Образовавшаяся система не расслаивается на две фазы и довольно прочна по отношению к механическим воздействиям.

В зависимости от природы веществ, образующих структурированные системы (гели), различают хрупкие гели и эластичные гели (студни). Хрупкие гели построены из жестких частиц. Типичным представителем является гель кремниевой кислоты. При высушивании хрупкие гели почти не изменяют свой объем, но приобретают большую хрупкость и пористость.

Благодаря сильно развитой поверхности сухие хрупкие гели являются хорошими адсорбентами (силикагель). При внесении в любую жидкость сухие хрупкие гели впитывают ее, не изменяя своего объема, поэтому их называют ненабухающими. Эластичные гели, или студни, образованные гибкими цепными макромолекулами желатина, агар-агара, каучука и других полимеров, по свойствам значительно отличаются от хрупких гелей. Благодаря гибкости цепей в пространственной сетке такие студни не теряют своей эластичности при высушивании.

На процесс застудневания влияют:

- 1) концентрация ВМС в растворе;
- 2) температура;
- 3) примеси других веществ, особенно электролитов.

С повышением концентрации ВМС уменьшаются расстояния между частицами и скорость застудневания увеличивается. Для каждой системы при данной температуре существует некоторая концентрация, ниже которой она не застудневает. Так, для желатина при комнатной температуре предельной концентрацией является 0,7-0,9%, для агар-агара – 0,2%.

С понижением температуры уменьшается скорость движения макромолекул, вследствие чего облегчается процесс их сцепления, приводящий к застудневанию. Эти факторы используют на практике при изготовлении пищевых студней, желе и других изделий.

Электролиты влияют на процесс застудневания. По своему действию анионы можно расположить в ряд застудневания, аналогичный ряду высаливания. На скорость застудневания белков (как и на процесс

высаливания) влияет рН среды. Наибольшую скорость эти процессы имеют в изoeлектрической точке (при $\zeta = 0$).

Благодаря большому содержанию жидкости в структуре студней в них возможны процессы диффузии и протекание химических реакций. Так, например, в водных студнях, содержащих 95-99% воды от их массы, диффузия происходит почти с такой же скоростью, как и в чистой воде. Это свойство используют в электрохимии для приготовления удобных в работе электролитических мостиков из студня агар-агара с добавкой KCl. Однако диффузия в студнях все же отличается от диффузии в жидкостях, так как в студнях отсутствует перемешивание и невозможно образование конвекционных потоков, которые почти всегда имеют место в жидких растворах. Это обуславливает своеобразность протекания химических реакций в студнях.

Студни и студнеобразование играют большую роль в жизни животных и растений. Студнями являются мясо, творог, простокваша, мармелад, кисель и многие другие пищевые продукты. Студнеобразование и студни находят широкое применение в производстве вязкозного, ацетатного шелка, искусственной кожи, резиновых изделий, столярного клея и др.

Своеобразной формой коагуляции растворов некоторых ВМС, совершающейся при изменении температуры, рН, под действием солей является процесс коацервации. От высаливания коацервация отличается тем, что ВМС не выделяется сразу в виде хлопьев, которые уплотняются в осадок. При коацервации происходит разделение системы на две фазы, из которых одна представляет собой раствор ВМС в растворителе, а другая – раствор растворителя в ВМС. Раствор, более богатый ВМС, обычно выделяется в виде мельчайших капель, которые затем укрупняются.

Практическая важность коацервации возросла в связи с развитием технологии микрокапсулирования. Например, в фармации микрокапсулирование используют с целью защиты лекарственного вещества от соприкосновения с окружающей средой. Микрокапсулы представляют

заклученные в оболочку из полимера твердые, жидкие или газообразные лекарственные вещества. Оболочка их образуется из адсорбированных капель коацервата полимера, которые слипаются в сплошную пленку и специальной обработкой переводятся в твердое состояние.

Коллоидная защита

Обладая большой устойчивостью по отношению к действию электролитов, растворы ВМС, будучи прибавлены в определенном количестве к золям, значительно повышают их агрегативную устойчивость. Это явление получило название защитного действия или защиты. Так, например, добавка к красному золю золота небольшого количества желатина во много раз повышает устойчивость его против коагулирующего действия электролитов (сильно возрастает порог коагуляции). Защищенный золь может существовать в растворе в больших концентрациях, чем незащищенный. В некоторых случаях защищенные золи даже становятся обратимыми. Примером может служить медицинский препарат протаргол (защищенный золь серебра). После удаления растворителя он превращается в сухой коллоидный порошок, растворимый затем в любых количествах воды.

Защитное действие растворов ВМС зависит от природы вещества и природы защищаемого им золя. Количественно оно характеризуется так называемым золотым числом, которое выражается минимальным числом миллиграммов сухого ВМС, которое предохраняет 10 см³ красного гидрозоль золота от перемены окраски при добавлении к нему 1 см³ 10%-ного раствора хлорида натрия. Защитное действие различных ВМС весьма различно. Особенно высоким защитным действием обладают белки. Явление защиты играет важную роль в ряде физиологических процессов. Так, например, защитные вещества белкового характера удерживают в дисперсном состоянии находящиеся в крови трудно растворимые фосфат и карбонат кальция. При некоторых заболеваниях содержание защитных веществ в крови понижается, что приводит к выпадению указанных солей в осадок (образование камней в

почках, печени, отложение солей на суставах). Многие лекарственные вещества являются защищенными золями (колларгол, протаргол и др.).

Вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров

Вязкость разбавленного раствора полимера существенно выше вязкости растворителя η_0 ; относительную вязкость раствора полимера чаще определяют как отношение времени истечения раствора к времени истечения чистого растворителя:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}.$$

При измерении вязкости растворов полимеров широко используют определения удельной, приведенной и логарифмической вязкости.

Для исключения влияния концентрации экстраполируют на бесконечное разбавление и полученную при этом величину называют характеристической вязкостью:

$$[\eta] = \left[\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} \right]_{c \rightarrow 0} = \left[\frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c} \right]_{c \rightarrow 0}.$$

В табл. 2.12 приведены принятые обозначения и терминология.

Для вязкости двухкомпонентной диспергированной системы А. Эйнштейном было выведено уравнение

$$\eta_{\text{уд}} = K' \phi, \quad (2.116)$$

где ϕ — отношение объема диспергированных частиц к общему объему системы; K' — константа (обычно $K = 2,5$). Это уравнение может быть записано также в виде

$$\eta_{\text{уд}} = 0,025c \frac{4\pi R^3 N_A}{3M}, \quad \text{или} \quad \eta_{\text{уд}} = 0,025 N_A \frac{4}{3} \pi \frac{R^3}{M}, \quad (2.117)$$

где c — концентрация раствора в г/100 мл; R — радиус сферических частиц; M — их молекулярная масса; N_A — число Авогадро.

Таблица 2.12

Терминология и обозначения в вискозиметрии полимеров

Принятое название	Название по номенклатуре ИЮПАК	Обозначение	Определение
Относительная вязкость	Отношение вязкостей	$\eta_{\text{отн}}$	t/t_0
Удельная вязкость	-	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{отн}} - 1$
Приведенная вязкость	Число вязкости	$\eta_{\text{пр}}$	$\eta_{\text{уд}}/c$
Логарифмическая приведенная вязкость	Логарифмическое число вязкости	$\eta_{\text{lg}} (\eta_{\text{лог}})$	$\ln \eta_{\text{отн}}/c$
Характеристическая вязкость	Предельное число вязкости	$[\eta]$	$\left[\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} \right]_{c \rightarrow 0} = \left[\frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c} \right]_{c \rightarrow 0}$

Представив макромолекулы в растворе в виде вытянутых жестких стержней, а также предположив, что удельная вязкость определяется не истинным объемом макромолекул, а их эффективным объемом (сферы, которые описывает стержень при вращении в растворе), Г. Штаудингер получил следующее выражение:

$$[\eta] = KM, \quad (2.118)$$

где K — константа.

В последующем было установлено, что для жесткоцепных полимеров, макромолекулы которых можно моделировать вытянутыми стержнями, зависимость между вязкостью и M имеет вид

$$[\eta] = KM^{1,8}. \quad (2.119)$$

Согласно современным представлениям большинство достаточно длинных макромолекул (даже жесткоцепных) находится в растворе в свернутом состоянии со статистическим (гауссовым) распределением звеньев относительно некоторого центра тяжести. Размеры клубков характеризуются среднеквадратичным расстоянием между концами цепи h^2 или

среднеквадратичным радиусом инерции R^I . Объем, занимаемый макромолекулярным клубком в растворе, значительно больше собственного объема макромолекулы вследствие набухания клубка. Между молекулярной массой (длиной цепи) и радиусом инерции для свободно свернутого клубка существует зависимость

$$\sqrt{\overline{R^2}} = b\sqrt{M}, \quad (2.120)$$

где коэффициент b связан с величиной сегмента Куна.

После подстановки зависимости (2.120) в уравнение (2.117) и преобразований получена следующая зависимость между молекулярной массой и вязкостью:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = KM^{0,5}. \quad (2.121)$$

Выражение (2.121) справедливо для свободно свернутого макромолекулярного клубка, в котором взаимодействия между звеньями компенсируются взаимодействием последних с растворителем.

Для большинства гибкоцепных полимеров при измерении их вязкости значение константы a изменяется в пределах 0,5-0,8. Для каждой пары «полимер — растворитель» значения K и a находят экспериментально, измеряя независимым методом молекулярную массу ряда фракций и определяя их характеристическую вязкость. Экспериментальные данные представляют в координатах $\lg[\eta] = gK + algM$: значение K находят из величины отрезка, отсекаемого на оси ординат, а показатель степени a — по тангенсу угла наклона прямой (зависимость 1 на рис. 2.21).

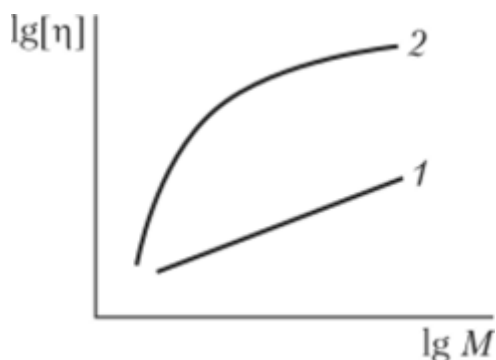


Рис. 2.21. Зависимость $\lg \eta_{\text{от}} \lg M$ для гибкоцепного (1) и жесткоцепного (2) полимеров

В случае широкого набора фракций жесткоцепного полимера логарифмическая зависимость между $[\eta]$ и M обычно представляется изогнутой линией типа кривой 2 на рис. 2.21. При невысокой молекулярной массе макромолекулы в растворе будут иметь форму вытянутых стержней и зависимость $[\eta]$ от M для них выражается уравнением (2.119) или (2.122) с $a = 1,8$. По мере повышения длины цепи они приобретают способность изгибаться и при достаточно большой молекулярной массе принимают форму гауссовского клубка — значение a будет постепенно приближаться к 0,5. Следовательно, анализ зависимости « $\lg [\eta]$ — $\lg M$ » для ряда жесткоцепных полимер-гомологов позволяет проследить за переходом «стержень — клубок» по мере увеличения длины цепей.

На основании обширного экспериментального материала показано, что между константами K и a имеется корреляционная зависимость

$$K = \frac{21}{M_0} \left[\frac{M}{2500M_0} \right]^a, \quad (2.123)$$

где M_0 — молекулярная масса составного повторяющегося звена.

В случае $a = 0,5$ по уравнению (2.123) можно рассчитать значение K : в этом варианте вискозиметрия может быть использована как абсолютный метод определения молекулярных масс.

Существенным моментом в вискозиметрии полимеров является экстраполяция значений приведенной вязкости к нулевой концентрации раствора. Наиболее распространенными являются следующие зависимости вязкости от концентрации:

- экстраполяция по Хаггинсу:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = [\eta] + k_x [\eta]^2 c; \quad (2.124)$$

- экстраполяция по Кремеру:

$$\frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c} = [\eta] - k_K [\eta]^2 c, \quad (2.125)$$

В несколько большей области концентраций проводят экстраполяцию по уравнению Шульца:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta c} = [\eta] + k_{\text{Ш}} [\eta]^2 \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}. \quad (2.126)$$

В еще более широкой области значений c применима экстраполяция по Мартину:

$$\ln \frac{\eta - \eta_0}{c \eta_0} = \ln [\eta] + k_M c [\eta]. \quad (2.127)$$

На практике для определения $[\eta]$ экспериментальные значения представляют в координатах двух из приведенных выше уравнений, например по уравнениям (2.124) и (2.125), как на рис. 2.22.

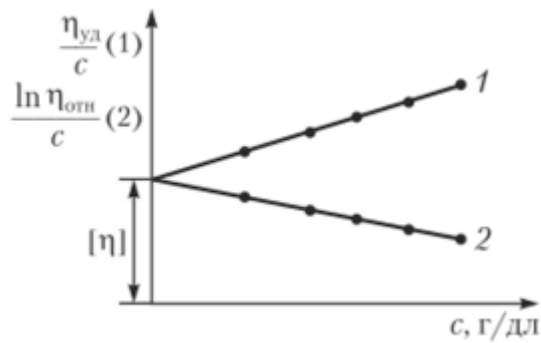


Рис. 2.22. Определение $[\eta]$ экстраполяцией по Хаггинсу (1) и Кремеру (2)