



РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Авторы: Т. М. Бирштейн

РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ, термодинамически устойчивые в определённом интервале температур и концентраций системы полимер – низкомолекулярная жидкость.

Растворимость полимеров зависит от химич. строения макромолекул, природы растворителя, темп-ры. Образованию растворов предшествует [набухание полимеров](#).

Специфика Р. п. связана с особенностями и большим разнообразием пространственных структур макромолекул и наиболее выражена, если макромолекулы имеют конформацию статистич. клубка (напр., для растворов линейных неразветвлённых гомополимеров). В отличие от растворов низкомолекулярных веществ, концентрация растворённого вещества не является однозначным критерием подразделения Р. п. на разбавленные и концентрированные. Разбавленными считаются Р. п., в которых ср. расстояние между макромолекулами значительно больше их собств. размеров и объёмы, занимаемые макромолекулами, не перекрываются. Макромолекула в конформации статистич. клубка занимает большой объём при малой внутримолекулярной концентрации

c_0 собств. звеньев (

c_0 не превышает 1% по массе и убывает с ростом молекулярной массы). Р. п. с концентрацией

с при ϕc считаются разбавленными. Свойства разбавленных Р. п. зависят от характеристик макромолекул (их размера, формы, гибкости). Вязкость Р. п., макромолекулы которых имеют конформацию статистич. клубка, заметно возрастает с ростом концентрации. Мера начального изменения вязкости (по отношению к вязкости растворителя

η_0) – т. н. характеристич. вязкость

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$$
 обратно пропорциональна

c_0 . Для Р. п., макромолекулы которых имеют конформацию статистич. клубка, характеристич. вязкость тем больше, чем больше молекулярная масса растворённого полимера, достигая значений порядка многих сотен $\text{см}^3/\text{г}$. Для растворов разветвлённых макромолекул характеристич. вязкость всегда меньше, чем для тех же линейных при той же молекулярной массе, из-за большего значения

c_0 . Критерий разбавленности Р. п. – условие

$[\eta]c < 1$. Интервал концентраций

$c_0 < c \ll 1$ определяет т. н. полуразбавленный Р. п.: концентрация полимера мала, но статистич. клубки перекрываются, проникая друг в друга. Дальнейшее увеличение степени перекрывания клубков в концентриров. Р. п. приводит к появлению трёхмерной сетки зацеплений, сильному росту вязкости, образованию структуры геля. Пример сверхконцентриров. Р. п. – полимеры, пластифицированные растворителями.

Растворы глобулярных белков (преим. водные) являются примером Р. п. с предельно компактными конформациями молекул. В этом случае

c_0 велико и область концентраций, отвечающих разбавленным растворам, значительно шире, чем в случае макромолекул с конформацией клубка. Характерные значения характеристич. вязкости для глобулярных белков составляют 3–4 $\text{см}^3/\text{г}$.

Изменение темп-ры или кислотности водного раствора может приводить к денатурации растворённого белка.

Полное смешение полимеров с низкомолекулярными растворителями возможно лишь в определённом интервале температур, вне которого взаимная растворимость

компонентов ограничена, и Р. п. является однородным лишь при

$c < c_1 \ll 1$ или

$c > c_2$, где

c_1 и

c_2 – некоторые граничные значения. При

$c_1 < c < c_2$ раствор разделяется на две фазы, сосуществующие в равновесии.

В растворах жесткоцепных полимеров (длина жёсткого сегмента 10 нм и выше), в отличие от растворов гибкоцепных полимеров, возможны состояния разл.

упорядоченности. Такие растворы изотропны лишь при концентрации ниже некоторой

граничной, за которой в узком интервале концентраций располагается двухфазная область. Во второй фазе с большей концентрацией – полимерном лиотропном жидком кристалле, макромолекулы ориентационно упорядочены, что приводит к уменьшению вязкости раствора.

Для ионогенных полимеров (полиэлектролитов) хорошим растворителем является вода. В воде растворяются также незаряженные макромолекулы, содержащие полярные (гидрофильные) группы. Свойства водных растворов полиэлектролитов и конформации заряженных макромолекул в растворе зависят не только от темп-ры, но и от кислотности раствора, содержания в нём ионов солей, их валентности. Типичный полиэлектролит – ДНК имеет в нейтральной среде при комнатной темп-ре и умеренном содержании соли конформацию клубка, образуемого двойной спиралью. При повышении темп-ры, а также при низком содержании соли или при высоком содержании кислоты или щёлочи ДНК денатурирует, утрачивает структуру двойной спирали, но сохраняет конформацию клубка.

В водных растворах диблоксополимеров, построенных из гидрофильных и гидрофобных блоков, макромолекулы не ассоциированы лишь при очень малых концентрациях. Начиная с некоторой граничной концентрации, макромолекулы собираются в мицеллы с плотным гидрофобным ядром и гидрофильной короной, и в широкой области концентраций существует разбавленный раствор полимерных мицелл. При выходе за границу этой области в растворе образуются пространственно упорядоченные надмолекулярные структуры.

Исследуя разбавленные Р. п., получают данные о характеристиках индивидуальных макромолекул, о молекулярной массе и молекулярно-массовом распределении, о конформациях макромолекул, их размерах, форме, гибкости и т. п. Мн.

Биомакромолекулы функционируют в растворе (в клетке). В растворах проводят синтез полимеров, их переработку, получение волокон, плёнок, покрытий и др.

Литература

Лит.: Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964; Жен П.-Ж. де. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982; Волькенштейн

М. В. Биофизика. 4-е изд. СПб.[и др.], 2008;Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Полимеры и биополимеры с точки зрения физики. Долгопрудный, 2010.

Processing math: 100%