

РОЗЧИНИ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ РЕЧОВИН (ВМР)

Найважливішою властивістю ВМС є їхня здатність утворювати як істинні, так і колоїдні розчини. Характер розчину залежить від спорідненості ВМС до розчинника. У розчинниках, полярність яких збігається з полярністю ВМС («гарних» розчинниках), відбувається істинне мимовільне розчинення з утворенням молекулярних розчинів (желатин або агар-агар у воді, каучук у бензолі). Характеристики процесу:

$$\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta H < 0 ; \Delta S > 0$$

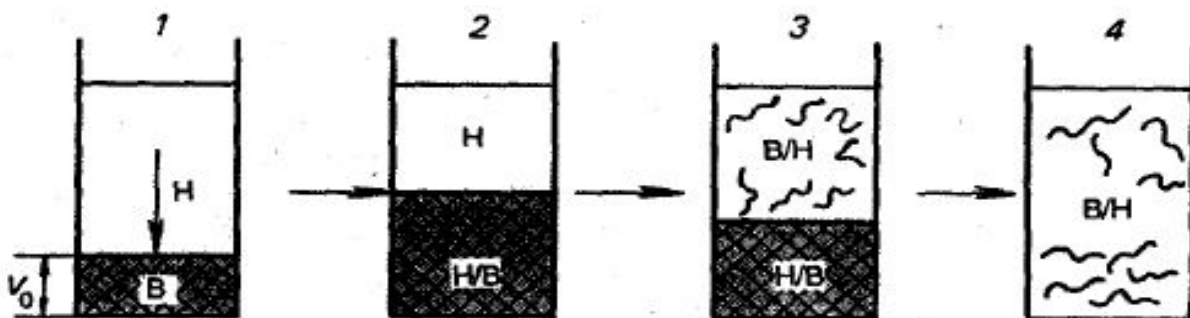
Розчинення супроводжується встановленням рівноваги, що, втім, досягається досить повільно. Можна розглядати полімер і розчинник як дві обмежено розчинні рідини з верхньою критичною точкою розчинності. Температура розчинності, що відповідає критичній точці:

$$T_{кр} = \frac{\Delta H}{\Delta S} ,$$

але критична T є не у всіх, тому що найчастіше раніше починає кипіти розчинник; відбувається теплова деструкція полімеру.

При кожній $T < T_{кр}$ є 2 фази: розчин ВМР у розчиннику-НМР і розчин НМР у полімері – холодець. У желатини $T_{кр}$ близько 40°C (Нижче 40°C – холодець, вище – істинний розчин). Розчинник-НМР має молекули значно меншого розміру, ніж молекули ВМР, тому вони легше проникають між ними, зворотний процес явно більше скрутний (цим пояснюється асиметрія діаграми стану). По тій же причині (великої різниці у швидкості дифузії макромолекул ВМР і низькомолекулярного розчинника) процесу розчинення, як правило, передують набрякання – процес проникнення розчинника в полімерну речовину, що супроводжується збільшенням об'єму й маси зразка. Кількісно набрякання характеризується ступенем набрякання:

Причиною набрякання є не просте механічне проникнення НМС у порожнечі ВМС, а міжмолекулярна взаємодія між ними під дією фактора сольватації макромолекул. Доказ колоїдно-хімічної (а не фізичної) природи цього процесу – виділення теплоти набрякання й зменшення загального об'єму системи (контракція). Тому процес набрякання завжди специфічний: полімер набухає не в будь-якому, а лише в «гарному» розчиннику, з яким він взаємодіє. Ця взаємодія пов'язана з полярністю: полярні полімери набухають у полярних розчинниках (білки у воді), а неполярні - у неполярні (каучук у бензолі). При підвищенні концентрації ВМС з'являються асоціати (області, що не мають постійного складу, макромолекули входять у них окремими частинами). При підвищенні температури асоціати руйнуються, при зниженні - навпаки. При зміцненні асоціатів вони можуть вважатися новою фазою, для якої виконується правило фаз Гіббса. Обмеженість процесу набрякання й можливість мимовільного розчинення визначаються співвідношенням між енергією решітки в полімері й енергією сольватації з обліком ентропійного фактора.



Етапи набрякання (Н - молекули НМС; В - молекули ВМС)

Процес набрякання можна розглядати із двох точок зору.

I. З погляду фазового стану, при змішуванні високомолекулярної й низькомолекулярної рідин Каргін пропонує розрізнити 4 стадії процесу розчинення:

- 1 стадія - вихідна. Система гетерогенна (двохфазна) й складається із чистої низькомолекулярної рідини й чистої ВМС.
- 2 стадія - набрякання. Швидкість руху молекул низькомолекулярної рідини (НМР) значно більше, ніж молекул ВМС. Тому спочатку спостерігається дифузія молекул низькомолекулярної рідини у ВМС і об'єм останнього збільшується. Система гетерогенна. Одна фаза - розчин НМР у ВМС (набряклий полімер), інша фаза - чиста НМЖ.

Ця стадія супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H_{\text{наб}} < 0$) внаслідок сольватації молекул ВМС. Ентропія змінюється незначно ($\Delta S_{1,2} = 0$), і зміна енергії Гіббса на цьому етапі набрякання визначається ентальпійним членом:

$$\Delta G_{1,2} \approx \Delta H_{\text{наб}} < 0$$

- 3 стадія - взаємне проникнення молекул НМР у ВМС і ВМС у НМР. Проникнення НМР у ВМС послабляє зв'язок між молекулами, які відриваючись від поверхні ВМС дифундують у середовище НМР. Однак завдяки малій концентрації ВМС у НМР система залишається гетерогенною. Одна фаза - набряклий полімер, інша - розчин полімеру в НМР.

Ця стадія характеризується зростанням ентропії системи ($\Delta S_{2,3} > 0$) внаслідок розпушення полімерної сітки й часткового звільнення полімерних молекул при розчиненні. Ентальпія системи при цьому змінюється незначно ($\Delta H_{2,3} = 0$), і зміна енергії Гіббса на цьому етапі визначається ентропійним додатком:

$$\Delta G_{2,3} = -T\Delta S_{2,3} < 0$$

- 4 стадія - повна змішуваність. Характеризує повне рівномірне змішання до утворення істинного розчину.

Стадія характеризується значним зростанням ентропії ($\Delta S_{3,4} \gg 0$), а ентальпія системи практично не міняється ($\Delta H_{3,4} = 0$), тому що не відбувається розриву старих і утворення нових зв'язків. Зміна енергії Гіббса на цьому етапі визначається повністю ентропійним додатком

$$\Delta G_{3,4} = -T\Delta S_{3,4} < 0$$

Енергія Гіббса процесу набрякання й розчинення полімеру в цілому дорівнює сумі енергій Гіббса проміжних етапів (тому що до набрякання можна віднести тільки перші два переходи):

$$\Delta G_{\text{наб}} = \Delta G_{1,2} + \Delta G_{2,3}$$

Величина $\Delta G_{\text{наб}} < 0$, і у відповідності із другим началом термодинаміки **набрякання ВМС є мимовільним процесом.**

II. З погляду механізму взаємодії - механізм набрякання залежить від хімічного складу й будови ВМС і розчинника.

1. якщо розчинник і ВМС близькі по своїй природі, то розчинення носить ентропійний характер. Пояснюється це тим, що в таких розчинах взаємодія між молекулами розчинника й розчиненої речовини проявляється слабо. Тому гнучкість ланцюгів макромолекули зростає й число способів розташування її щодо молекул розчинника збільшується.
2. якщо молекули ВМС містять полярні функціональні групи, то в полярному розчиннику вони енергетично взаємодіють із молекулами розчинника. У цьому випадку механізм протікає у дві стадії.

I стадія - сольватація функціональних груп макромолекул внаслідок дифузії мо-

лекул розчинника у ВМС. Ця стадія характеризується виділенням тепла й упорядкуванням молекул розчинника біля функціональних груп макромолекул. У результаті ентропія системи знижується. На цій стадії відбувається руйнування зв'язків між окремими макромолекулами, внаслідок чого ланцюги стають вільними й здатні робити тепловий рух у цілому.

II стадія - набрякання або розчинення, обумовлене ентропійними причинами. Тепловий ефект даної стадії дорівнює нулю або може мати негативне значення, а ентропія різко зростає внаслідок змішування макромолекул з молекулами розчинника. Другу стадію можна розглядати як осмотичний процес: ВМС є мембраною, у пори якої дифундують молекули розчинника.

Види набрякання полімерів

Розрізняють два види набрякання: **необмежене** й **обмежене**.

Необмежене набрякання являє собою набрякання, що послідовно переходить через всі чотири стадії в повне розчинення.

Обмежене набрякання - набрякання, що не переходить у повне розчинення, а зупиняється на другій або на третій стадії. Процес, що доходить до третьої стадії, **аналогічний змішуванню двох низькомолекулярних рідин з обмеженою взаємною розчинністю з утворенням двох насичених фаз**. Підвищення температури в таких системах приводить до збільшення взаємної розчинності й може бути досягнута критична точка, вище якої відбувається повне взаємне розчинення. Однак, якщо полімер має сітчасту будову, те навіть при підвищенні температури набрякання залишається обмеженим.

Кінетика набрякання полімерів

Набрякання характеризується ступенем і швидкістю набрякання. Ступінь набрякання (α) визначається масою рідини, поглиненою одиницею маси речовини на даній стадії набрякання при даній температурі.

Визначаючи ступінь набрякання через задані проміжки часу, одержуємо кінетичні криві.

Кінетика набрякання характеризується залежністю ступеня набрякання від часу при **даній активності розчинника (тиску пари)**.

При необмеженому набряканні в певний момент часу розчинення приводить до зменшення маси зразка. Кінетичні криві для **обмеженого** набрякання часто представляють аналітично у вигляді наступного диференціального рівняння:

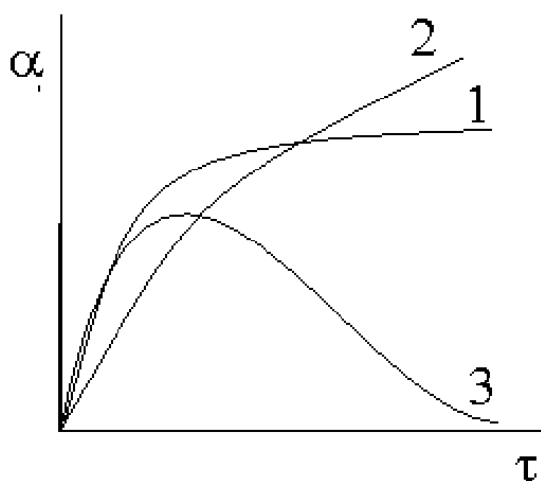
$$\frac{d\alpha}{dt} = K(\alpha_{\max} - \alpha)$$

де K - константа швидкості набрякання, α_{\max} і α - ступінь набрякання після досягнення рівноваги й вчасно t відповідно

Після інтегрування в межах від $\alpha = 0$ до $\alpha = \alpha_{\max}$ одержимо рівняння кінетики набрякання, подібне до рівняння для кінетики ленгмюровської адсорбції:

$$\alpha = \alpha_{\max} (1 - e^{-Kt})$$

Швидкість набрякання в цей момент часу визначається нахилом дотичної до кінетичної кривої набрякання в даній точці. Вона зменшується з ростом ступеня набрякання. Важливими характеристиками обмеженого набря-



Кінетична крива набрякання.

1 - швидке обмежене набрякання з малим значенням граничного набрякання; **2** - повільне обмежене набрякання з більшим значенням граничного набрякання; **3** - необмежене набрякання.

Важливими характеристиками обмеженого набря-

кання є максимальний ступінь набрякання (граничне набрякання) α_{\max} і час її досягнення t_{\max} , що визначають здатність полімеру поглинати низькомолекулярну рідину при даній температурі. Чим більше молекулярна маса полімеру, тим повільніше відбувається процес набрякання.

При обмеженому набряканні виникає значний **тиск набрякання** (еквівалентний зовнішньому тиску, який потрібно прикласти до зразка, щоб зупинити зростання його об'єму)

$$P_{\text{наб}} = -\frac{RT}{V_M} \ln \frac{p}{p_s}$$

де V_M – молярний об'єм розчинника, $\frac{p}{p_s}$ – відносний тиск.

На початковій стадії процесу тиск набрякання може коливатися від одиниць мегапаскалів (МПа) до десятків МПа, а в деяких випадках навіть до сотень МПа. Цей факт слід враховувати при зберіганні та транспортуванні багатьох споживчих продуктів, таких як зерно, крупа, борошно. Якщо ці операції здійснювати в закритих судинах, то при попаданні вологи внаслідок набрякання може статися їх руйнування. Відомі випадки, коли зерно, що зберігалось в трюмах, з цієї причини розривало сталевий корпус судна.

Тиск набухання можна застосовувати і в практичних цілях.

Ще в давні століття в каменоломнях з його допомогою від великої скелі відсікали кам'яні брили потрібних розмірів. Для цього в спеціально утворені щілини (або тріщини) заганяли дерев'яні клини, які потім рясно поливали водою.

Тиск набрякання можна обчислити по емпіричному **рівнянню Позняка**

$$P_{\text{наб}} = kC^n,$$

де C – концентрація сухого полімеру у студні, що набрякає, k , n , – константи, що залежать від природи ВМР та розчинника.

Важливими термодинамічними характеристиками набрякання є **інтегральна й диференціальна теплоти набрякання**.

Визначення інтегральної й диференціальної теплот набрякання аналогічно їхньому визначенню в сорбційних процесах. Різниця полягає в тому, що **замість ступеня заповнення поверхні** при набряканні використовують **ступінь набрякання**. Інтегральна теплота набрякання збільшується з ростом ступеня набрякання. Диференціальну теплоту набрякання одержують диференціюванням інтегральної теплоти по ступені набрякання.

Цікаво, що загальний об'єм системи (речовина й розчинник) при набряканні зменшується. Зменшення об'єму системи при набряканні речовини в розчиннику називається **контракцією**. Контракція змінюється подібно інтегральній теплоті набрякання. Контракція пояснюється, як і теплота набрякання, взаємодією (сольватацією) речовини з розчинником, при якому відбувається ущільнення системи. При набряканні у воді перші її молекули, проникаючи у ВМС, утворюють первинні гідратні шари. У результаті при малих ступенях набрякання спостерігається найбільша зміна об'єму системи, як і теплоти набрякання.

Вплив різних факторів на ступінь набрякання:

1) Фізичний стан полімеру (краще набухають полімери у високоеластичному і в'язкотекучому стані; гірше – у склоподібном).

2) природа розчинника: полімер краще набухає в розчиннику, добре взаємодіючому з макромолекулами (подібне в подібному);

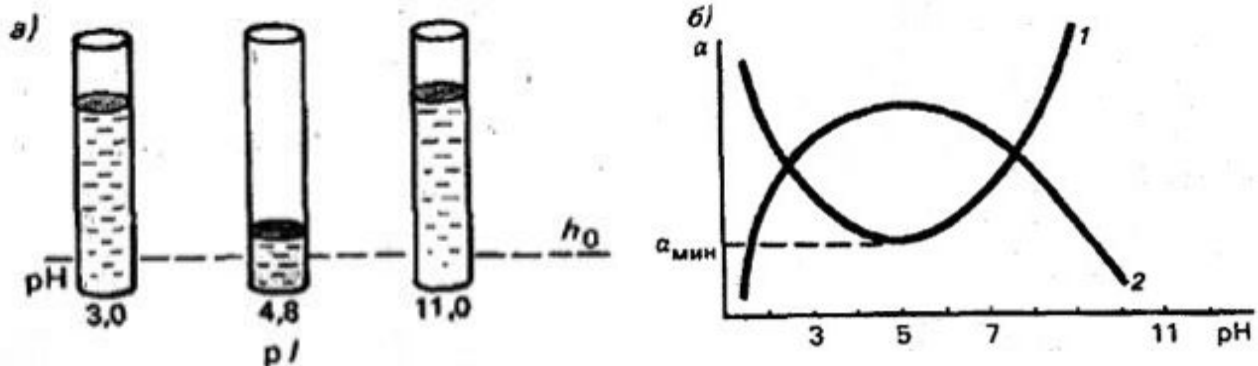
3) природа полімеру: якщо структура сіткова, то при набряканні – холодець, розчинити вже не можна, тобто – тільки обмежене набрякання. Особливо, якщо є поперечні зв'язки (просторові сітки, каркаси). Каучук + сірка + T = вулканізація, гума. Гума вже в бензині не розчиняється.

4) форма зразка. При набряканні сильно змінюється форма. З кубика може вийти кулька.

5) присутність електролітів: ступінь набрякання зменшується зі збільшенням жорсткості кислот-катіонів, що додаються, або луг-аніонів. Їх називають **ліотропними рядами**.



6) Вплив рН середовища на набрякання: ступінь набрякання білка мінімальна в ізоелектричній точці.



Вплив рН на набрякання (1) і коагуляцію (2) желатини (р = 4,8):

а - експеримент, б - графічні залежності

У точці електронейтральності ВМС набухає незначно, а розчин ВМС в ізоелектричній точці піддається коагуляції (желатинуванню). Тому ізоелектрична точка (ІЕТ) білка може бути визначена не тільки методом електрофорезу, але й по ступені набрякання.