

Державний вищий навчальний заклад
“Запорізький національний університет”
Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України

ФІЗИЧНА ХІМІЯ БІОПОЛІМЕРІВ

Навчально-методичний посібник
до самопідготовки та лабораторних робіт для студентів
напряму підготовки “Хімія” денної форми навчання

Затверджено
вченою радою ЗНУ
Протокол № 9 від 12.06.2012 р.

Запоріжжя
2012

УДК : 544 (075.8)

ББК : Г 5 я 73

Ф 503

Фізична хімія біополімерів: навчально-методичний посібник до самопідготовки та лабораторних робіт для студентів напряму підготовки “Хімія” денної форми навчання / Укладачі: Л.О.Омельянчик, Л.О.Гаврилова, Н.П. Лашко, Д.С.Коваленко. – Запоріжжя: ЗНУ, 2012. – 87 с.

Навчально-методичний посібник містить теоретичний матеріал з курсу «Фізична хімія біополімерів», лабораторні роботи, запитання і задачі для самопідготовки.

Призначений для студентів біологічного факультету напряму підготовки “Хімія” денної форми навчання.

Рецензент Г.О. Чаусовський

Відповідальний за випуск М.П. Завгородній

Зміст

Вступ _____	4
Тема 1. Властивості розчинів біополімерів як високомолекулярних сполук _____	5
Тема 2. В'язкість розчинів ВМС _____	14
Тема 3. Набухання високомолекулярних сполук _____	20
Тема 4. Термодинаміка розчинення високомолекулярних речовин _____	30
Тема 5. Дублення _____	34
Лабораторна робота № 1 _____	500
Лабораторна робота № 2 _____	511
Лабораторна робота №3 _____	533
Лабораторна робота №4-5 _____	55
Лабораторна робота №6 _____	57
Лабораторна робота №7 _____	59
Лабораторна робота №8 _____	62
Лабораторна робота № 9 _____	63
Лабораторна робота № 10 _____	65
Лабораторна робота №11 _____	66
Лабораторна робота №12 _____	68
Лабораторна робота №13 _____	68
Лабораторна робота №14 _____	70
Лабораторна робота № 15 _____	71
Лабораторна робота № 16 _____	73
Приклади розв'язання задач _____	74
Задачі для самостійного розв'язування _____	77
Теоретичні питання до самостійної роботи _____	81
Глосарій _____	83
Література _____	86

Вступ

Фізична хімія займає провідне місце серед хімічних дисциплін. Разом з тим вона тісно пов'язана з повсякденною практикою проведення технологічних процесів у різних галузях промисловості (хімічній, харчовій, металургійній та ін.).

У пропонованому навчально-методичному посібнику викладені теоретичні та практичні основи курсу «Фізична хімія біополімерів» і представлені такі розділи: властивості розчинів біополімерів, в'язкість розчинів високомолекулярних сполук, термодинаміка розчинення високомолекулярних речовин, дублення та ін.

У ході вивчення курсу «Фізична хімія біополімерів» і роботи з навчально-методичним посібником студенти повинні навчитися на основі знань головних розділів фізичної хімії зв'язувати хімічні й фізичні явища; оцінювати вплив зовнішнього середовища на властивості речовин, на швидкість протікання хімічних реакцій; оволодіти фізико-хімічними методами аналізу і набути вміння за формулами, виведеними в різних розділах, вести розрахунки величин, що характеризують ту чи іншу систему.

Навчально-методичний посібник містить теоретичні, розрахункові та лабораторні розробки згідно з навчальною та робочою програмами курсу «Фізична хімія біополімерів». Він підготовлений з урахуванням хімічної та фізико-математичної підготовленості студентів. Теоретичний матеріал полегшує засвоєння вказаного вище курсу та супроводжується тематично підібраними прикладами розв'язання задач і задачами для самостійного рішення.

Кожна тема також включає лабораторні роботи, які сприяють виробленню практичних навичок та закріпленню набутих теоретичних знань.

📖 Тема 1. Властивості розчинів біополімерів як високомолекулярних сполук

План

- 1.1. Природні біополімери.
- 1.2. Одержання біополімерів.
- 1.3. Деякі властивості високомолекулярних сполук (ВМС).
- 1.4. Набухання та розчинення полімерів.
- 1.5. Молекулярно-масовий розподіл біополімерів.
- 1.6. Драглі полімерів.
- 1.7. Пластифікація полімерів.

1.1. Природні біополімери

Полімери (від грец. polys – багато, численний, і meros - частка, частина) - речовини, молекули яких складаються з великої кількості повторюваних ланок (мономерів), через що називаються також макромолекулами (від грецького слова makros - великий).

Це високомолекулярні сполуки, що володіють великою молекулярною масою (10³ - 10⁹ Дальтон).

Високомолекулярні сполуки (ВМС) - це сполуки, молекули яких складаються з великої кількості елементарних комірок. ВМС характеризуються ступенем полімеризації та молекулярною (молярною) масою. Ступінь полімеризації визначає кількість елементарних ланок, що містить одна макромолекула полімеру. Молекулярна маса - це маса однієї макромолекули, виражена в а.о.м. Молярна маса полімеру - це маса моля макромолекул ($6,02 \cdot 10^{23}$ макромолекул), виражена в г/моль.

Розміри макромолекул ВМС мають проміжне значення між розмірами молекул істинних розчинів і розміром частинок грубодисперсних систем. Хоч макромолекули ВМС мають розміри частинок колоїдних розчинів, їхні термодинамічні властивості відповідають властивостям істинних розчинів. Процес розчинення ВМС є енергетично вигідним і супроводжується зменшенням вільної енергії Гіббса ($\Delta G < 0$).

Біополімери - клас полімерів, що зустрічаються в природі та входять до складу живих організмів: білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди. Біополімери складаються з однакових (або різних) ланок - мономерів. Мономери білків - амінокислоти, нуклеїнових кислот - нуклеотиди, полісахаридів - моносахариди.

Виділяють два типи біополімерів – регулярні (деякі полісахариди) та нерегулярні (білки, нуклеїнові кислоти, деякі полісахариди). Регулярні біополімери - речовини, що складаються з однакових мономерів. *Нерегулярні біополімери* - речовини, що складаються з різних мономерів. Відомі також змішані біополімери, наприклад ліпопротеїни (комплекси, що містять білки і ліпіди), глікопротеїни (сполуки, в молекулах яких оліго- або полісахаридні

ланцюги ковалентно пов'язані з пептидними ланцюгами), ліпополісахариди (сполуки, молекули яких побудовані з ліпідів, оліго-і полісахаридів) .

1.2. Одержання біополімерів

Природні високомолекулярні сполуки (ВМС) утворюються у живих організмах у результаті біосинтезу. Біополімери з рослинної, тваринної та мікробіологічної сировини виділяють екстракцією, фракційним осадженням, хроматографією, електрофорезом та іншими методами.

1.3. Деякі властивості ВМС

ВМС володіють комплексом фізико-хімічних властивостей. Так, лінійні полімери утворюють міцні анізотропні волокна і плівки, можуть деформуватися, набухають перед розчиненням при додаванні відповідного розчинника, їх розчини мають виражену в'язкість. Молекули володіють гнучкістю.

ВМС можуть існувати у кристалічному й аморфному стані. Кристалічний стан виникає при періодичному чергуванні в макромолекулі довгих ділянок. Тут можуть виникати різні надмолекулярні структури (фібрили, сфероїди, монокристали та ін.), які в аморфних ВМС виражені гірше, ніж у кристалічних. Аморфні ВМС бувають скловидні, високопластичні і в'язкотекучі. Полімери з низькою температурою переходу із скловидного стану у високоеластичний називають *еластомерами*, з високою температурою переходу - *пластиками*.

Полімери можуть вступати в різні хімічні реакції. Їх макромолекули розщеплюються на фрагменти. Наприклад, макромолекула білка гідролізується до амінокислот.

ВМС у відповідних розчинниках здатні утворювати розчини. Набухання передує розчиненню. Розчини ВМС можна назвати справжніми, оскільки в процесі розчинення виникають системи, в яких розчинена речовина представлена окремими молекулами. Утворюється стійка термодинамічна система.

За своїми властивостями ВМС схожі на звичайні колоїдні розчини. Між типовими колоїдними розчинами та ВМС є ряд спільних ознак: їх частинки близькі за розмірами, вони не проникають через напівпроникну мембрану, повільно дифундують, володіють багатьма подібними молекулярно-кінетичними, оптичними й електрокінетичними властивостями.

Однак за низкою ознак розчини ВМС відрізняються від колоїдних. Так, ядро міцели ліозолів утворюється з багатьох тисяч і навіть мільйонів молекул низькомолекулярних речовин. Водночас дисперсна фаза розчину ВМС найчастіше утворена однією великою молекулою, що має дисперсність колоїдного розміру, а її форма представлена витягнутою ниткою, де довжина набагато більша від ширини. У розчині така нитка скручується в пухкий клубок, який за формою нагадує витягнутий еліпсоїд.

Розчинення ВМС протікає без спеціальних стабілізаторів. Виникає стійка система. Для отримання ж золю та збереження його стійкості потрібен стабілізатор. Він у ряді випадків утворюється в ході хімічних реакцій.

Здатність ВМС розчинятися в тому чи іншому розчиннику залежить від співвідношення полярності компонентів системи, фазового стану ВМС, гнучкості макромолекул і щільності їхньої упаковки.

З молекулярно-кінетичних властивостей розчинів ВМС найбільш виражені три – дифузія, осмотичний тиск і седиментація. Макромолекули ВМС мають розміри міцел золів. Вони володіють низькою дифузійною здатністю.

Осмотичний тиск розбавлених розчинів визначається за рівнянням Вант-Гоффа:

$$\Pi = \left(\frac{n}{M}\right)RT, \quad (1.1)$$

де n – кількість часток/м³; M – молекулярна маса ВМС; R – газова постійна; T – абсолютна температура.

У розчинів ВМС він вище, ніж за законом Вант-Гоффа. Причина цього – гнучкість молекул полімерів: чим гнучкіша молекула, тим більше відхилення від даного рівняння. Осмотичний тиск розчину ВМС зростає швидше, ніж концентрація. При збільшенні концентрації ВМС збільшується кількість сегментів, з яких складається його гнучка молекула.

Розчини ВМС стійкі до седиментації. Це пов'язано з низьким коефіцієнтом дифузії та високим ступенем сольватації, а також з малою густиною розчиненої речовини.

1.4. Набухання та розчинення

Набухання передуює розчиненню полімеру. Це відбувається в декілька стадій, внаслідок великої різниці швидкостей дифузії молекул біополімеру та низькомолекулярного розчинника.

Перша стадія – набухання, що характеризується проникненням молекул розчинника у простір між ланками полімерного ланцюга. Це і є набухання. Існує два види набухання: обмежене набухання (воно не завершується розчиненням полімеру) та необмежене набухання (розчинення). Якщо полімер має сітчасту структуру, то розчинення неможливе (обмежене набухання).

Кількісна характеристика набухання :

$$a = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (1.2)$$

де a – ступінь набухання, m – наважка зразка після набухання, m_0 - наважка вихідного зразка.

Метод визначення ступеня набухання за вагою називається гравіметричним. Існує також об'ємний метод. У цьому методі в капіляр поміщають відомий об'єм вихідного зразка з відомим діаметром, а потім визначають об'єм набряклого зразку.

Швидкість набухання описується за допомогою рівняння, яке подібне до кінетичного рівняння необоротних реакцій першого порядку:

$$w = k(V_{\infty} - V_t),$$

де w – швидкість набухання, k – константа швидкості реакції набухання, V_{∞} – граничний об'єм набряклого зразка, V_t – об'єм зразка у момент часу t .

Друга стадія – розчинення.

Розчинення біополімерів – самочинний процес, що супроводжується зменшенням вільної енергії змішання Гіббса ($\Delta G < 0$):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.3)$$

Ентальпія розчинення (ΔH) залежить від природи розчинника. Наприклад, 1 кг каучуку розчиняється у бензолі, бензині та хлороформі з відповідними ΔH (кДж): 5,7; 0,4; -12,5. Можна розрахувати ΔH практично для будь-яких поєднань полімер-розчинник. Розрахувати ентропію розчинення (ΔS) можна лише для деяких типів розчинів.

Флорі та Хаггенс на основі квазікристалічної моделі розчину для атермічної системи ($\Delta H = 0$) розраховали ΔS . Суть цієї моделі розчину: біополімер, що розчиняється, складається з визначеної кількості ланок. Кожній ланці біополімеру відповідає певна кількість молекул розчинника, які можуть займати її місце. Якщо вважати перестановки молекул розчинника та ланок полімеру рівними, тоді ентропію розчинення можна розрахувати як термодинамічну вірогідність цього процесу за формулою Больцмана:

$$S = K \ln W, \quad (1.4)$$

де W – кількість однаково ймовірних мікростанів, що описують даний макростан системи, K – постійна Больцмана.

Для атермічного розчину згідно теорії Флорі-Хаггенса ентропія розраховується за рівнянням:

$$\Delta S = -k(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2), \quad (1.5)$$

де n_1 та n_2 – кількість молів відповідно розчинника й полімеру, φ_1 та φ_2 – мольні доли розчинника й полімеру.

Для неатермічних розчинів:

$$\ln a_1 = \ln \frac{P_1}{P_1^{\circ}} = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + X\varphi_2^2, \quad (1.6)$$

де a_1 – активність розчинника, P_1 та P_1° – тиск пара над розчином і розчинником, X – постійна Хаггенса, що залежить від взаємодії між полімером і розчином.

Теорія встановлює наступну залежність осмотичного тиску (Π) від параметрів розчину (для невеликих концентрацій):

$$\dot{I} = \frac{RT}{M_2} c_2 + A_2 c_2^2, \quad (1.7)$$

$$A_2 = \frac{RTd_1}{M_1 d_2^2} (0.5 - X), \quad (1.8)$$

де C_2 – концентрація полімеру в розчині; M_1 та M_2 – молекулярні маси розчинника й полімеру; d_1 та d_2 - густина розчинника й полімеру.

Обмеженість теорії Флорі–Хаггенса пов'язана з тим, що вона не враховує ефект сольватації, а макромолекули розглядаються як гнучкі ланцюги, які можуть приймати будь-які конформації в розчині.

Флорі удосконалив теорію, відмовившись від квазікристалічної моделі.

Замість параметра X вводиться інший параметр, що описує взаємодію між полімером і розчинником, χ (хи). На відміну від параметра X параметр χ залежить від концентрації. Він містить ентальпійну χ_H та ентропійну χ_S складові:

$$\chi = \chi_H + \chi_S, \quad (1.9)$$

$$\chi_H = \frac{\overline{\Delta H_1}}{RT\phi_2^2}, \quad (1.10)$$

$$\chi_S = \frac{\overline{\Delta S_1}}{R\phi_2^2}, \quad (1.11)$$

де $\overline{\Delta H_1}$ – надлишкова ентальпія змішування, $\overline{\Delta S_1}$ – надлишкова ентропія змішування.

Хороший розчинник – це такий розчинник, що інтенсивно взаємодіє з полімерами, утворює розчини зі значним зниженням тиску пари й позитивним другим віріальним коефіцієнтом A_2 .

Поганий розчинник – зниження тиску пари незначне та другий віріальний коефіцієнт має від'ємне значення.

Квазіідеальний розчинник, або θ (тета) – розчинник, який має другий віріальний коефіцієнт $A_2=0$.

Якість розчинника характеризується параметром χ , для хорошого розчинника $\chi < 0,5$.

Флорі ввів поняття θ (тета) – температури, що відповідає стану системи розчинник-полімер, при якому другий віріальний коефіцієнт $A_2=0$. При θ -температурі розбавлений розчин полімеру набуває властивостей ідеального розчину. При цьому $\Delta G=0$ та

$$\Theta = \frac{\overline{\Delta H_1}}{\overline{\Delta S_1}} \quad (1.12).$$

Розчинність молекул біополімерів у межах одного гомологічного ряду знижується з підвищенням молекулярної маси. Тому, додаючи до розчину полімеру визначенні порції рідини, у якій полімер не розчиняється, виділяють із розчину полімерну фракцію з меншою молекулярною масою.

Цей метод – метод фракціонування – застосовується для встановлення молекулярно-масового розподілу полімерів.

1.5. Молекулярно-масовий розподіл біополімерів

Молекулярна маса – найважливіша характеристика біополімерів. Від неї залежать усі властивості речовини: еластичність, міцність, здатність до набухання й розчинення.

Як правило, полімери – суміш молекул різної ваги. Для побудови кривих молекулярно-масового розподілу вихідну суміш фракціонують різними методами – додаванням «поганого» розчинника, центрифугуванням, або гель-фільтрацією (хроматографією). Потім визначають масу кожної фракції.

Для спрощеної характеристики полімеру використовують середнє значення молекулярної маси: середньочисельну та середньовагову.

Середньочисельну молекулярну масу (M_n) визначають за формулою:

$$\overline{M}_n = \frac{N_1M_1 + N_2M_2 + \dots}{\sum N_i} = \frac{\sum N_iM_i}{\sum N_i}, \quad (1.13)$$

де N_1, N_2, \dots, N_i – кількість молекул у 1, 2 та i -тих фракціях полімеру, M_1, M_2, \dots, M_i – відповідні їм молекулярні маси, $\sum N_i$ – загальна кількість молекул у зразку.

Середньовагову молекулярну масу (M_m) обчислюють за формулою:

$$\overline{M}_m = \frac{\sum N_iM_i^2}{\sum N_iM_i} \quad (1.14)$$

Тотожність двох видів молекулярних мас можлива тільки у випадку, коли полімер складається з однакових за масою молекул.

У загальному випадку $M_m \geq M_n$. Відношення M_m / M_n – ступінь полідисперсності полімеру.

Середня молекулярна маса нефракціонованого полімеру залежить від метода її визначення.

Методи визначення поділяють на 4 групи:

1. *Хімічні методи* – ґрунтуються на кількісному визначенні функціональних груп, якщо в молекулі даного полімеру є відома, строго визначена кількість цих груп;

2. *Термодинамічні методи* – ґрунтуються на термодинамічних властивостях розбавлених розчинів полімерів (визначення осмотичного тиску, кріоскопія, ебуліоскопія);

3. *Молекулярно-кінетичні методи* – ґрунтуються на визначенні швидкості дифузії, ультрацентрифугування, визначенні в'язкості розчинів полімерів;

4. *Оптичні методи* – ґрунтуються на визначенні світлорозсіювання у розчинах біополімерів.

З термодинамічних методів зручним є метод визначення осмотичного тиску.

Для полімерів осмотичний тиск (Π) дорівнює:

$$\Pi = \frac{RT}{M}c + \beta c^2, \quad (1.15)$$

де C – концентрація розчину полімеру, β – коефіцієнт, що враховує молекулярні сили зчеплення.

Вимірюють осмотичний тиск у ряді розчинів різних концентрацій. Далі вираховують графічно молекулярну масу (M). Для цього ліву та праву частини в рівнянні для осмотичного тиску ділять на c:

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} + \beta c \quad (1.16)$$

Це рівняння прямої лінії. Потім будують пряму лінію у координатах $\frac{\dot{I}}{\dot{n}} - \dot{n}$.

Пряма відсікає на осі OY відрізок, який дорівнює $\frac{RT}{M}$. Звідси знаходять M.

З молекулярно-кінетичних методів широко застосовується метод ультрацентрифугування та вискозіметричний метод.

Вискозіметричний метод: спочатку визначають в'язкість чистого розчинника та в'язкість розчинів (η). Потім знаходять відносну η :

$$\eta_{\text{віднос}} = \frac{\eta}{\eta_0}, \quad (1.17)$$

та приведену η :

$$\eta_{\text{привед}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}, \quad (1.18)$$

Якщо макромолекула – клубок, радіус якого пропорційний M, то $\eta_{\text{прив}} \sim M^{1/2}$.

Межа приведеної в'язкості ($\eta_{\text{прив}}$) при концентраціях полімеру, що наближається до 0, називається характеристичною в'язкістю $[\eta]$. Для реальних розчинів справедливе рівняння Марка-Хаувінка:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (1.19)$$

де K та α – постійні для даного гомологічного ряду ($\alpha \approx 0,6 - 0,8$). Залежність між характеристичною в'язкістю, приведеною в'язкістю та концентрацією виражає рівняння Хаггенса:

$$\eta_{\text{прив}} = [\eta] + K_x [\eta]^2, \quad (1.20)$$

де $[\eta]$ – характеристична в'язкість, K_x – константа Хаггенса; та рівняння Кремера:

$$\frac{\ln \eta_{\text{від}}}{c} = [\eta] - K_c [\eta]^2 c, \quad (1.21)$$

де K_c – константа Кремера.

Обидві константи пов'язані $K_x + K_c \approx 0,5$. Рівняння 1.20 та 1.21 виконуються за умови, що $\eta_{\text{прив}} < 1,5$.

Молекулярна маса, яка знайдена вискозіметричним методом, відрізняється від середньочислової та середньовагової. Вона називається середньов'язкісною \overline{M}_v . Для суміші полімерів гомологів її знаходять за формулою:

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad (1.22)$$

Із оптичних методів широко застосовується метод світлорозсіювання.

Для макромолекул, розміри яких наближаються до довжини світлової хвилі, Дебай запропонував ввести поправку $P(\theta)$, яка залежить від кута розсіювання θ та форми частинки. Рівняння з поправкою Дебая:

$$\frac{Pc_2}{\tau} = \frac{1}{M_2P(\theta)} + 2A_2c_2, \quad (1.23)$$

де A_2 - другий віріальний коефіцієнт, c_2 - концентрація розчину, τ - коефіцієнт каламутності.

Поправку $P(\theta)$ знаходять, проводячи вимірювання при кутах, симетричних 90° (наприклад, $120^\circ:60^\circ$, $135^\circ:45^\circ$). Потім вираховують відношення розсіювання світла при цих кутах $[z]$. Залежність $P(\theta)$ від $[z]$ подано у спеціальних таблицях.

Більш точніший метод Зимма: вимірюють інтенсивність розсіювання світла у широкому діапазоні кутів при різних концентраціях. Величину $1/M_2$ знаходять, одночасно екстраполюючи до нульових концентрацій та нульових кутів розсіювання.

1.6. Драгли полімерів

Драгли - це системи, що позбавлені текучості, у яких низькомолекулярна рідина молекулярно-диспергована в полімері, що має поперечні зв'язки. Драглями є набряклі в розчиннику полімери, що мають просторову структуру.

Драгли утворюються при взаємодії полімеру, що має не дуже густу сітку, з низькомолекулярною рідиною, здатною викликати його обмежене набухання. З підвищенням концентрації розчину вірогідність утворення драглів підвищується. Драгли утворюються при полімеризації або при поліконденсації у розчині, якщо при цьому утворюються сітчасті полімери.

Природа молекулярних зв'язків у драглях відіграє важливу роль. Драгли, що утворені за рахунок хімічних зв'язків, є одною фазою, термодинамічно стійкою системою. Такі драгли не переходять у текучий стан при нагріванні, тобто під дією температури драгли не плавляться до руйнування.

Драгли, що утворені міцними міжмолекулярними зв'язками нехімічного характеру, є термодинамічно нестійкими системами.

Для драглів характерні дуже складні релаксаційні явища: міжмолекулярні зв'язки затримують перегрупування частин гнучких макромолекул, при деформуванні драгли можуть виявляти себе або як скловидне, або як високоеластичне тіло.

1.7. Пластифікація полімерів

Одним зі способів структурної модифікації полімерів є пластифікація. Механічна пластифікація, що полягає у витягці вздовж однієї осі або всієї площини полімерних плівок, також підвищує міцність полімерів.

Крім того, введення в полімер пластифікаторів (у твердому або рідкому стані) зміщує температуру текучості та склування в напрямку більш низьких

температур, зменшує модуль пружності полімерів, а також впливає на інші властивості, наприклад міцність, діелектричні властивості тощо.

Як приклад хімічної пластифікації полімерів, основна мета якої - підвищення деформації полімеру, можна навести пластифікацію, що здійснюється введенням у полімер олігомерних або полімерних продуктів. Уведення таких речовин можливе не тільки механічним шляхом – змішуванням, але і хімічним зв'язуванням, наприклад за допомогою сополімеризації.

Пластифікація полімерів багато в чому змінює їхні механічні властивості. Еластичність і вимушена еластичність полімерів зростають. Невелика кількість пластифікаторів зумовлює і підвищення механічної міцності, проте при зростанні їхньої концентрації міцність полімерів знижується.

Аналогічно змінюється при підвищенні концентрації пластифікатора і температура крихкості. Зазвичай помірна пластифікація підвищує температуру крихкості, і тільки при введенні дуже великої кількості пластифікатора вона знижується.

Проникнення молекул пластифікатора між макромолекулами або надмолекулярними структурами полімеру змінює міжмолекулярну взаємодію. Отже, збільшується структурний коефіцієнт γ (величина енергії активації залишається тією самою), а значить знижується довговічність полімерів.

Велику роль у практичному здійсненні пластифікації відіграє сумісність пластифікатора й полімеру, тобто їх здатність до утворення істинного розчину. Кращим прикладом є утворення термодинамічно стійкої гомогенної системи, що дає можливість варіювати в широкому діапазоні концентрацією пластифікатора.

Термодинамічна спорідненість пластифікатора й полімеру визначається величиною тиску набухання полімеру в пластифікаторі.

Механізм молекулярної пластифікації різний для полярних і неполярних компонентів. При взаємодії з полярними пластифікаторами, або, що те ж саме, полярних розчинників з полярними полімерами, величина зниження температури склування пропорційна не масовій кількості сорбованого пластифікатора, а кількості його молекул, що утримуються полімером незалежно від форми й розмірів молекул пластифікатора

$$\Delta T_c = k\left(\frac{c}{M}\right) = kn, \quad (1.24)$$

де ΔT_c - зниження температури склування; c - концентрація; k - коефіцієнт, що не залежить від природи розчинника; n - кількість сорбованих молекул пластифікатора.

Таким чином, механізм пластифікації зводиться до блокування молекулами пластифікатора активних груп полімерних ланцюгів, які здійснювали диполь-дипольні взаємодії в полімері до введення пластифікуючих компонентів.

Наведене вище рівняння вказує на прямо пропорційну залежність між зниженням температури склування і кількістю молів уведеного в полімер пластифікатора і називається правилом Журкова, або правилом мольних концентрацій.

За цим правилом ефект пластифікації полярного полімеру, що оцінюється величиною зниження T_c , визначається кількістю молів полярного пластифікатора, введеного у полімер, незалежно від його хімічної природи та розмірів молекул.

У промисловій переробці полімерів застосовується також метод пластифікації високомолекулярними сполуками. Цей метод супроводжується незначним зниженням міцності матеріалу навіть при великих концентраціях полімеру, який виконує функції пластифікатора. Важливою умовою використання високомолекулярних сполук при пластифікації є їх сумісність, тобто можливість утворення істинного розчину одного полімеру в іншому. Якщо такої сумісності немає, то з розшаруванням системи матеріал каламутніє, різко погіршуються його фізико-механічні властивості.

Пластифікація полімерів знайшла широке застосування у багатьох галузях народного господарства, в тому числі і в легкій промисловості. Нею користуються для розширення асортименту полімерів, що використовуються у взуттєвій промисловості, для виготовлення штучної шкіри, клеїв, оздоблювальних матеріалів тощо. У наш час найбільш широке застосування як пластифікатори отримали наступні типи хімічних сполук: фталати, фосфати, адипінати і себацинати, епоксидні й поліефірні смоли.

Загальними вимогами, що пред'являються до пластифікаторів, є:

1. Можливість використання пластифікатора в широкому інтервалі концентрацій і температур. Якщо пластифікатор обмежено сумісний, то при певній температурі можливе його відділення від полімеру, «випотівання» на поверхні виробу або на інші поверхні. Це не тільки може погіршити якість виробів, але і зробити їх непридатними до використання (наприклад, надати клейкості, липкості).

2. Нелетючість, стійкість до випаровування в умовах експлуатації. Це важлива вимога, оскільки для багатьох полярних полімерів (наприклад, білків) дуже хорошим пластифікатором є вода, але її леткість перешкоджає широкому практичному застосуванню для постійної пластифікації.

3. Низька температура плавлення, або власна морозостійкість пластифікатора.

4. Стійкість до старіння під дією світла, теплоти, кисню повітря, вологи та ін. Якщо пластифікатор «нестійкий до старіння», то він відповідно знижує опір старіння виробу, незалежно від стійкості основного полімеру, з якого виготовлено виріб.

Тема 2. В'язкість розчинів ВМС

План

- 2.1. В'язкість розчинів ВМС.
- 2.2. Поліелектроліти.
- 2.3. Білки як поліелектроліти.
- 2.4. Ізоелектрична точка білків.
- 2.5. Колоїдний захист.
- 2.6. Біологічне значення онкотичного тиску.

2.1. В'язкість розчинів ВМС

В'язкість розчинів ВМС відрізняється від в'язкості золів та істинних розчинів. У низькомолекулярних розчинів і золів існує пропорційна залежність між концентрацією та в'язкістю (рис.2.1)

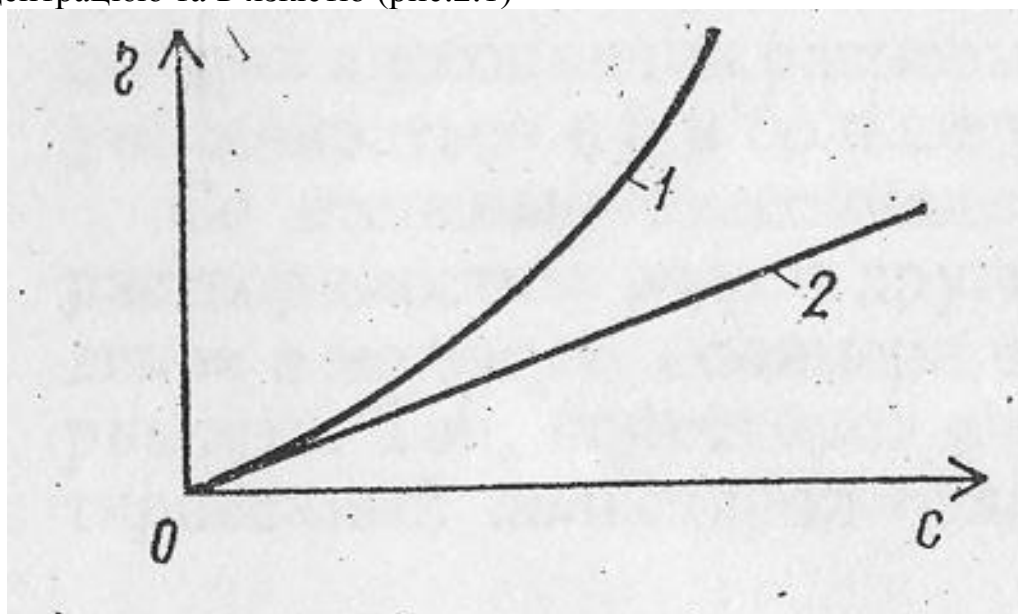


Рис.2.1. Залежність в'язкості розчинів ВМС і колоїдів від концентрації;
1- розчин полімеру; 2- золь

У розчинів ВМС зі збільшенням концентрації в'язкість непропорційно зростає. Таке зростання відбувається внаслідок збільшення об'єму дисперсної фази розчину ВМС у результаті її гідратації та наявності у системі гнучких молекул. Великі набряклі молекули ВМС збільшують силу тертя між шарами.

Розбавлені розчини (концентрація ~ 1%) мають в'язкість, яка перевищує в 18-20 разів в'язкість чистого розчинника. В'язкість розчинів ВМС у середньому перевищує в'язкість розчинників на 13-15 порядків. Макромолекули в розчині згинаються, утворюють клубки і обертаються в потоці. Це збільшує тертя сегментів макромолекули об молекули розчинника. Механізм тертя концентрованих розчинів ВМС наближується до механізму зміщення самих полімерів.

Г.Штаудингер (1881-1965) запропонував формулу визначення в'язкості розчинів ВМС з урахуванням того, що в ньому молекули полімеру не взаємодіють між собою (для розбавлених розчинів):

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{відн}} = kMC, \quad (2.1)$$

де η – в'язкість розчину; η_0 – в'язкість розчинника; $\eta_{\text{відн}}$ – відносна в'язкість; k – константа для кожного полімеру гомологічного ряду; M – молекулярна маса полімеру; C – концентрація розчину, виражена в „основних молях” на літр („основний моль” – кількість грамів полімеру, яка чисельно дорівнює масі мономера).

В'язкість розчинів ВМС залежить від природи розчинника. В різних розчинниках вона відрізняється в 1000 і більше разів. У розчинниках, які мають

хімічну спорідненість з полімером, вона більша, ніж у тих, де полімер погано розчиняється. В цьому випадку сольватація макромолекул незначна, і вони згортаються в клубок.

Зростання температури зумовлює зменшення в'язкості розчинів ВМС. Так, у біополімерів (наприклад, білків) мінімальна в'язкість спостерігається в ізоелектричній точці. Мінімальна в'язкість з'являється при максимальній іонізації макромолекули. Додавання до розчину ВМС протилежно заряджених іонів збільшує його в'язкість. В'язкість розчинів ВМС зростає зі збільшенням тиску, оскільки відбувається орієнтація частинок паралельно потоку й руйнуються глобулярні утворення макромолекул. Зростання концентрації розчину викликає утворення асоціатів з макромолекул, а це перешкоджає потоку розчину та збільшує в'язкість. Такі структури розпадаються при зростанні температури, струшуванні та перемішуванні.

2.2. Поліелектроліти

Поліелектроліти – це полімери, до складу молекул яких входять групи, які здатні до іонізації в розчині. До поліелектролітів належать білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди. Більшість поліелектролітів містить слабкі кислотні чи основні групи. При цьому ланцюжок полімеру набуває заряду (позитивного або негативного), а дисперсійне середовище заряджається протилежно (противойонами). За природою іоногенних груп розрізняють три групи поліелектролітів:

1. Полімерні кислоти – молекули містять кислотні групи.
2. Полімерні основи – молекули містять основні групи.
3. Поліамфоліти – молекули містять одночасно основні й кислотні групи.

На особливу увагу заслуговують «зшиті» поліелектроліти, які отримують шляхом введення в сітчасті полімери легко дисоціюючих груп (наприклад, сульфоаміногруп). До них належать іонообмінні смоли, полівалентний каркас яких можна розглядати як багатоядерний величезний іон, що приймає у свої комірки малі рухливі противойони.

Поліелектроліти, окрім білків, володіють високою щільністю вмісту іоногенних груп. Так, у молекулі поліелектроліту на одну складову ланку ланцюга полімеру в середньому припадає одна іоногенна група. Властивості молекул поліелектролітів у розчині визначаються електростатичною взаємодією заряджених груп низькомолекулярних іонів розчину. Молекули поліелектролітів володіють сильним електростатичним полем. Воно і утримує поблизу молекули поліелектроліту велику кількість противойонів. Їх кількість часто становить більше половини кількості заряджених груп ланцюга. Якщо в розчин поліелектроліту додати сіль, то кількість противойонів практично не змінюється. Койони (іони того ж знаку, що й іони полімеру) не зв'язуються. Існує правило Мок-Марешаля: при низьких концентраціях поліелектроліту активність противойонів у розчині в присутності солі дорівнює їхній активності у відсутності солі плюс активність однойменно заряджених іонів у відсутності поліелектролітів. Це позначається на осмотичному тиску: осмотичний тиск

розчину поліелектроліту й низькомолекулярної солі дорівнює сумі їхніх осмотичних тисків при однакових концентраціях.

Багато властивостей поліелектролітів залежить від ступеня їх іонізації. Додавання тих або інших електролітів може змінити ступінь іонізації поліелектроліту. Зі збільшенням ступеня дисоціації розміри молекул поліелектролітів можуть збільшуватися в 5 та більше разів.

Зі ступенем дисоціації поліелектролітів пов'язана їх розчинність у воді й інших полярних розчинниках. Уведення в молекулу полімеру іонних груп збільшує його розчинність.

2.3. Білки як поліелектроліти

Білки - найважливіші біополімери, з діяльністю яких пов'язані всі процеси існування живої матерії на Землі. Білки побудовані із залишків амінокислот, з'єднаних між собою пептидними зв'язками. Амінокислоти є амфотерними електролітами, молекули яких містять карбоксильну (-COOH) й аміну (-NH₂) групи. У вміст різних білків входять в основному 20 амінокислот. Схематично молекулу білка можна представити як NH₂-R-COOH, де R - залишок молекули білка без функціональних груп. Цей залишок виникає в результаті взаємодії з багатьма тисячами амінокислот:



Молекулярна маса білків коливається від 5700 (інсулін) до 322 000 000 (білок вірусу грипу). У молекулі білка є один або декілька поліпептидних ланцюгів, що мають вигляд спіралей, закріплених між собою внутрішньомолекулярними водневими зв'язками. Розрізняють чотири рівні структурної організації молекули білка - первинний, вторинний, третинний і четвертинний. Є дві основні форми молекули білка - глобулярна (кулевидна) і фібрилярна (витягнута). У фібрилярних молекул білків довжина макромолекули в тисячі разів перевищує товщину. Так, довжина молекул проколагену - 300 нм, ширина - десяти долі нанометра, а довжина молекул глобулярних білків - 30 нм, ширина - 20-30 нм.

На поверхні молекули білка є велика кількість гідрофільних груп, що створюють оболонку гідрату. Гідрофобні частини молекули в основному розміщуються всередині. При формуванні молекули білка деяка частина молекул води потрапляє всередину її і становить інтерміцелярну воду. Між молекулами білка циркулює вода, яка називається інтерміцелярною.

Білки є амфолітами. У водному середовищі молекула білка дисоціює на іони як звичайний електроліт. Так, при дисоціації карбоксильних груп молекули білка проявляють властивості кислоти, а при дисоціації аміногруп – властивості основ.

Ці властивості виявляються при взаємодії білка з кислотами й основами. Так, якщо у розчин білка додати сильну кислоту, то карбоксильні групи молекул

білка не можуть дисоціювати й макромолекула набуває позитивного заряду. Якщо у розчин білка додати основу, то білок проявляє властивості кислоти, макромолекула набуває негативного заряду (дисоціюють карбоксильні групи).

На сьогодні відомо понад 3000 білків. Вони поділяються на прості (протеїни) і складні (протеїди). При гідролізі простих білків переважно утворюються амінокислоти; при гідролізі складних білків утворюються прості білки (а з них амінокислоти) і простетичні групи. За хімічною природою простетичних груп складні білки поділяють на нуклеопротеїди, фосфопротеїди, хромопротеїди, ліпопротеїди, глікопротеїди й металопротеїди.

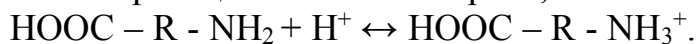
За хімічними властивостями білки можуть бути кислими, нейтральними й основними. Кислі властивості білків проявляються тоді, коли до складу їх молекул переважно входять залишки моноамінодикарбонових кислот (аспарагінова і глутамінова), а до складу складних білків, окрім цього, ще й кислотні функціональні групи (наприклад, у фосфопротеїдах - ортофосфорної кислоти). Основні властивості білків-протеїнів залежать від наявності у складі їх молекул великої кількості залишків діаміномонокарбонових амінокислот (наприклад, аргініну, лізину), а у складних білках, окрім цього, ще і простетичних груп, що володіють основними властивостями. Нейтральні білки в молекулах мають однакову кількість основних і кислотних груп.

Молекули кислих білків у воді заряджають негативно, оскільки відщеплення від молекули кожного іона H^+ надає полімеру одного негативного заряду. Молекула основного білка у воді заряджається позитивно. Білки, що володіють в однаковій мірі основними й кислотними властивостями, у водному розчині відщеплюють і приєднують однакову кількість іонів H^+ , що обумовлює їх нейтральність.

Процесом відщеплення і приєднання іонів водню молекули білка можна управляти. Так, якщо збільшити концентрацію іонів водню в розчині білка (наприклад, додати кислоти), то рівновага реакції зміститься вліво, і негативний заряд молекули білка зменшиться:



Якщо в розчині основного білка збільшити концентрацію іонів водню, то рівновага реакції зміститься вправо, і позитивний заряд молекули зросте:



2.4. Ізоелектрична точка білка

Як уже зазначалося вище, заряд молекули білка залежить від реакції середовища (рН) і змінюється із зміною цієї реакції. У тому випадку, коли кількість позитивних і негативних зарядів у молекулі білка буде рівною, сумарний поверхневий заряд молекули (електрокінетичний потенціал) в цьому стані наблизатиметься до нуля. Такий стан молекули білка називається ізоелектричним, а значення рН розчину, що відповідає такому стану, називається *ізоелектричною точкою білка* (ІЕТ). Кожен білок має своє значення ІЕТ.

У середовищах, де $pH < IET$, іони водню протонують карбоксильні групи, й

молекула білка заряджається позитивно. У середовищах, де $pH > IET$, молекула білка заряджена негативно, тому що протонуються аміногрупи білка.

В ізоелектричному стані молекули білка мають інші властивості, ніж у звичайному стані. Так в умовах IET білки не володіють електрофоретичною рухливістю, характеризуються мінімальною стійкістю, розчинністю, гідратацією, в'язкістю, осмотичним тиском, електропровідністю, ступенем набухання, питомим оптичним обертанням і мембранним потенціалом. В умовах IET відбувається максимальна коагуляція білкових розчинів, і вони мають найвищу швидкість желатинування.

IET білка визначається прямими й непрямими методами. До прямих методів належать методи, при яких визначається рН розчину білка, коли рухливість частинок в постійному електричному полі дорівнює нулю (електрофоретичні методи). Непрямі методи ґрунтуються на встановленні рН розчину, при якому мінімальне значення мають в'язкість і набухання, а максимальне – каламутність і осадження білка.

Вивчення IET багатьох колоїдів організму людини і тварин представляє великий інтерес для діагностики захворювань і оцінки змін, що відбуваються в організмі, органах, тканинах, клітинах і субклітинних структурах. Між IET, стабільністю колоїдів та інтенсивністю обміну речовин і енергії існує певна кореляція.

2.5. Колоїдний захист

Стійкість ВМС до дії електролітів використовується для колоїдного захисту. *Колоїдний захист* – це підвищення стійкості ліофобних золів і грубодисперсних систем стосовно до електролітів. Він досягається шляхом додавання до таких систем високомолекулярних сполук і насамперед білків, молекули яких адсорбуються на поверхні міцел золів або частинок грубодисперсних систем, сольватуються, що і надає стійкості дисперсним системам.

Захисними властивостями володіють багато білків (желатин, яєчний і сироватковий альбумін, казеїн), полісахариди (крохмаль, декстрин), деякі напівколоїди (стеарат і олеат натрію), сапоніни та ін. Захисні властивості білків найчастіше характеризуються «золотим числом». «Золотим числом» називається така кількість міліграмів захисного колоїду, якої достатньо для того, щоб запобігти зміні червоного кольору на фіолетовий у 10 мл золу золота при додаванні до нього 1 мл 10 %-го розчину NaCl. Чим менше «золоте число», тим сильніша захисна дія колоїду.

Колоїдному захисту належить важлива роль в біології, медицині, ветеринарії. Так, карбонати й фосфати кальцію утримуються в біологічних рідинах в певних концентраціях завдяки захисній дії білків. Білки сироватки крові збільшують розчинність $CaCO_3$ майже в 5 разів, і сіль знаходиться в захищеному вигляді. Утворення жовчних і ниркових каменів пов'язане з недостатньою захисною дією муцинів та інших речовин, що синтезуються слизовими оболонками жовчо- і сечовивідних шляхів. Патологічні відкладення деяких речовин у тканинах при подагрі пов'язані з порушеннями захисних властивостей білків.

Те ж саме спостерігається і при виникненні артеросклерозу, коли на стінках кровоносних судин виникають осади стеринів, стеридів та інших речовин.

Колоїдний захист застосовується для одержання стійких у часі лікарських препаратів. Прикладом можуть слугувати бактерицидні препарати протаргол і коларгол, частинки яких являють собою міцели гідрозолу срібла, захищені білками. Захист колоїдів використовується в промисловому каталізі для одержання стабільних розчинів золів благородних металів, при приготуванні фотографічних емульсій та змащувальних засобів.

2.6. Біологічне значення онкотичного тиску

Онкотичний тиск - частка осмотичного тиску в біологічних рідинах, обумовлена наявністю в них високомолекулярних сполук (білків, нуклеїнових кислот, полісахаридів). У плазмі крові він становить лише 0,5 % осмотичного тиску (0,003 - 0,004 МПа). Осмотичний тиск крові домашніх тварин дорівнює 0,68-0,74 МПа. Він залежить від наявності в крові мінеральних солей (NaCl, CaCl₂ і ін.), глюкози й інших речовин. Не зважаючи на невелику частку онкотичного тиску в осмотичному тиску (0,5%), він має виключно велике значення для життя організму.

Онкотичний тиск, перш за все, бере участь у розподілі води й розчинених у ній речовин між кров'ю і тканинами. Такий розподіл здійснюється капілярами. Стінка капіляра є напівпроникною мембраною, через пори якої вода й розчинні низькомолекулярні речовини проникають у міжклітинну рідину, і з неї ж вони повертаються у зворотному напрямку. Стінка непроникна для білків плазми, які транспортують ці речовини. Швидкість такої фільтрації визначається різницею між онкотичним тиском білків плазми крові й гідростатичним тиском крові, що створюється роботою міокарда. Капіляр має два кінці - артеріальний і венозний. Через артеріальний кінець капіляру розчин живильних речовин з крові надходить у міжклітинну рідину, а з неї – у клітини.

📖 Тема 3. Набухання високомолекулярних сполук

План

- 3.1. Явище набухання полімерів. Значення цього явища в природі та техніці.
- 3.2. Вплив форми макромолекул полімерів.
- 3.3. Ентропійний характер набухання.
- 3.4. Стадії набухання та розчинення полімерів.

3.1. Явище набухання полімерів. Значення цього явища в природі та техніці

Набухання - це самочинний процес поглинання низькомолекулярної рідини високомолекулярною речовиною, що супроводжується збільшенням її маси й об'єму.

Для оцінки якості деяких продуктів у товарознавстві широко використовують їх здатність до набухання. Печиво хорошої якості повинно швидко і значно

набухати у воді. Споживчі якості круп визначаються за їх здатністю поглинати воду під час варіння. За ступенем набухання хліба визначається його свіжість. Відомо, що сушені плоди та овочі з низьким ступенем набухання погано розварюються і мають знижені поживні властивості.

Набухання — вибіркоче явище, тобто полімери здатні набухати в тих рідинах, які для них є розчинниками. Желатин набухає у воді, каучук, гума - у вуглеводневих рідинах. Розрізняють два види набухання - необмежене і обмежене.

Необмежене набухання - це набухання, що переходить у повне розчинення (наприклад, каучук - у бензолі, бензині). При обмеженому набуханні не відбувається повного розчинення, набухання йде до певного визначеного (максимального) значення, і подальший контакт з розчинником не змінює ні маси, ні об'єму полімеру (наприклад, набухання желатину у воді при кімнатній температурі, гуми в бензині).

3.2. Вплив форми макромолекул полімерів

Розчинення високомолекулярних речовин з лінійними гнучкими молекулами, на відміну від розчинення низькомолекулярних сполук, супроводжується набуханням, або, точніше, набухання таких речовин є першим етапом їх розчинення. При набуханні високомолекулярна речовина поглинає низькомолекулярний розчинник, значно збільшується в масі, при цьому змінює механічні властивості без втрати однорідності. Об'єм високомолекулярної речовини при набряканні може збільшуватися на 1000-1500%.

Набухання має велике значення в природі й техніці. Воно лежить в основі таких процесів, як клейстеризація крохмалю, мерсеризація в текстильній технології. Низку явищ в організмах тварин і рослин також можна пояснити набуханням.

Причиною набухання є те, що при розчиненні відбувається не тільки дифузія молекул речовини, що розчиняють, у розчинник (як це має місце при розчиненні низькомолекулярних речовин), але, головним чином, дифузія молекул розчинника у високомолекулярну речовину. Останнє пов'язане з тим, що макромолекули у звичайних аморфних високомолекулярних речовинах упаковані порівняно нещільно, і в результаті теплового руху гнучких ланцюгів між ними періодично утворюється невеликий простір, в який можуть проникати молекули розчинника. Оскільки рухливість молекул розчинника у багато разів більша за рухливість макромолекул, то спочатку, головним чином, відбувається дифузія молекул розчинника в полімер, що супроводжується збільшенням об'єму останнього, і лише потім макромолекули, зв'язок між якими сильно ослабився, відриваються від основної маси речовини і дифундують у середовище розчинника, утворюючи однорідний справжній розчин.

Відмітимо, що оскільки розчинність пов'язана з рухом у розчині не всієї макромолекули, а тільки її сегментів, то вона не повинна залежати від молекулярної маси полімеру. Проте молекулярна маса значно впливає на

швидкість розчинення. Чим менша молекулярна маса, тим більше розчинення полімеру схоже на розчинення низькомолекулярної речовини. Відомо, наприклад, що деструктурований каучук розчиняється без набухання. Навпаки, із збільшенням молекулярної маси розчинення полімерів уповільнюється. При незначній швидкості розчинення, яка спостерігається, якщо молекули полімеру дуже великі, може навіть сформуватися неправильне уявлення про його нерозчинність. Якщо молекули полімеру жорсткі, тобто якщо довжина сегмента практично дорівнює довжині всього ланцюга, розчинність завжди повинна залежати від ступеня полімеризації.

Відомо, що високомолекулярні речовини зі сферичними молекулами при розчиненні не набухають або набухають дуже слабо. Як типовий приклад можна навести глікоген, що складається із глобулярних молекул. Зразки глікогену, що володіють вельми великою молекулярною масою 800 000, при розчиненні не набухають. Це вказує на те, що дифузія не може розглядатися як єдиний фактор, що управляє набуханням. Відсутність здатності набухати у речовин зі сферичними макромолекулами пояснюється тим, що когезійні сили, які діють на сферичну молекулу (завдяки її порівняно невеликій поверхні), завжди менші, ніж ті самі сили, що діють на лінійну макромолекулу. Завдяки малій когезійній енергії високомолекулярні речовини зі сферичними молекулами розчиняються краще.

Описана картина набухання високомолекулярних сполук з лінійними макромолекулами спостерігається в простому випадку, коли набухання й розчинення носять майже чисто ентропійний характер, наприклад при розчиненні каучуку у вуглеводнях. Коли молекули розчинника енергійно взаємодіють з молекулами високомолекулярної речовини, як, наприклад, при розчиненні желатину у воді, механізм розчинення ускладнюється. В цьому випадку можна вважати, що розчинення протікає в дві стадії, хоча, звичайно, друга стадія практично починається раніше, ніж закінчується перша.

На першій стадії набухання відбувається сольватація макромолекул у результаті дифузії розчинника у високомолекулярну речовину. Ця стадія характеризується виділенням тепла і впорядкуванням розташування молекул розчинника біля макромолекул, унаслідок чого ентропія системи на першій стадії розчинення, зазвичай, навіть знижується. Основне значення цієї стадії при розчиненні зводиться до руйнування зв'язків між окремими макромолекулами, внаслідок чого ланцюги стають вільними і здатні здійснювати тепловий рух в цілому.

Другою стадією є набухання, або розчинення, обумовлене тільки ентропійними причинами. На цій стадії, оскільки сольватація вже завершилася, тепловий ефект дорівнює нулю, або навіть має від'ємне значення, а ентропія різко зростає внаслідок зсуву громіздких і гнучких макромолекул з малими молекулами розчинника. Другу стадію розчинення можна розглядати як чисто осмотичний процес.

На набухання і розчинення полімерів впливає їхній фізичний стан. Звичайно, найлегше набухають і розчиняються полімери у в'язкотекучому й високоеластичному стані, коли молекули пов'язані одна з одною не міцно.

Значно важче розчиняються полімери, що перебувають у скловидному стані. В цьому випадку спочатку, при контакті полімеру з розчинником, молекули розчинника проникають у поверхневий шар полімеру, що призводить до його поверхневого набухання. Далі полімер, що набряк, розчиняється так само, як і високоеластичний полімер. Межа розподілу між твердим полімером, в який ще не проник розчинник, і набряклим його шаром поступово просувається всередину полімеру зі швидкістю дифузії розчинника.

Найважче проходить розчинення кристалічних полімерів. З розчинником насамперед взаємодіятимуть невпорядковані ділянки таких полімерів. У кристалічну ділянку розчинник зможе проникати, якщо він екзотермічно взаємодіє з полімером, оскільки руйнування кристалічних ділянок завжди супроводжується значним поглинанням тепла. В протилежному випадку систему необхідно нагрівати для розчинення кристалічної частини.

Набухання не завжди закінчується розчиненням. Дуже часто після досягнення відомого ступеня набухання процес завершується. Одна з причин такого явища може полягати в тому, що високомолекулярна речовина та розчинник здатні змішуватися обмежено. Тому в результаті набухання в системі утворюються дві фази - насичений розчин полімеру в розчиннику (власне розчин) та насичений розчин розчинника в полімері (гель). Таке обмежене набухання носить рівноважний характер, тобто об'єм, який набряк, на межі високомолекулярної речовини може необмежено довго залишається незмінним, якщо тільки в системі не відбудуться хімічні зміни. Прикладами набухання, обумовленого обмеженим розчиненням, є набухання полівінілхлориду в ацетоні та поліхлоропрену в бензолі. Слід зазначити, що обмежене набухання досить часто при зміні умов дослідження переходить в необмежене. Так, желатин і агар, які набухають обмежено в холодній воді, в теплій воді набухають необмежено.

На сьогодні ще неможливо точно встановити зв'язок між природою розчинника і його здатністю розчинити дану високомолекулярну речовину. Зазвичай обмежуються емпіричним правилом - подібне розчиняється в подібному. Іншими словами, неполярні полімери розчиняються в неполярних розчинниках, а полярні - в полярних. Джі встановив зв'язок між здатністю розчинників викликати набухання і розчинення полімеру та значеннями щільності когезійних енергій цих розчинників. Питома щільність когезійної енергії $E/V_{\text{мол}}$ (де E - когезійна енергія або прихована теплота випаровування; $V_{\text{мол}}$ — молярний об'єм) являє собою енергію, яку необхідно затратити на те, щоб розсунути молекули, які містяться в 1 см^3 полімеру, на відстань, що виходить за сферу їхньої дії. На ряді прикладів було показано, що максимальне набухання спостерігається, коли питома щільність когезійної енергії розчинника й полімеру рівні або близькі.

Інша причина обмеженого набухання високомолекулярної речовини полягає в тому, що між молекулами полімеру можуть існувати хімічні поперечні зв'язки (так звані містки), і вся речовина по суті є просторовою сіткою. Це перешкоджає відриву макромолекул одна від одної та переходу їх у розчин. Крім того, якщо навіть не всі молекули полімеру зв'язані в просторову сітку, то

така сітка може виконувати роль мембрани, що є проникливою для маленьких молекул розчинника та перешкоджає дифузії макромолекул з об'єму набряклого полімеру. В результаті збільшення об'єму високомолекулярної речовини при набряканні в просторовій сітці з'являється напруга, що і призводить до припинення набухання. Прикладом обмеженого набухання, обумовленого наявністю міцної просторової сітки, є набухання вулканізованого каучуку в бензолі.

3.3. Ентропійний характер набухання

Обмежене розчинення полімеру внаслідок наявності в ньому просторової молекулярної сітки можна трактувати і з термодинамічної точки зору. Дійсно, при набуханні такого полімеру гнучкі ділянки макромолекул, які лежать між вузлами сітки, розтягуються і розпрямляються, а отже, «ентропійні пружини» переходять у менш вірогідний стан. У результаті ентропія системи зменшується, при цьому це зменшення може стати рівним збільшенню ентропії в результаті зміщення. У цей момент набухання припиниться, тобто система перейде в рівноважний стан. Правильність наведених припущень підтверджується наявністю зв'язку між модулем пружності полімерів та їхньою здатністю до набухання (Флорі).

Слід відзначити, що при великій кількості поперечних хімічних зв'язків між макромолекулами, високомолекулярна речовина перестає не лише розчинятися, але й набухати. Прикладом може бути ебоніт — вулканізований каучук з 25-30% вмістом сірки. Внаслідок щільності та жорсткості просторової сітки молекули розчинника вже не можуть проникати в полімер і розсовувати його ланцюги. Тому набухання ебоніту не відбувається. Полімер, що частково набряк і має незначну кількість зв'язків між макромолекулами, може перетворитися на необмежено набряклий в результаті механічної обробки, наприклад вальцювання. При вальцюванні незначна кількість поперечних зв'язків розривається, і полімер набуває здатності до необмеженого розчинення.

Між обома можливими випадками обмеженого набухання, один з яких обумовлений обмеженістю зміщення, а інший - просторовою структурою полімеру, немає принципової відмінності. Можна прийняти, що в першому випадку полімер є просторовою сіткою, в якій зв'язки обумовлені не хімічними, а фізичними міжмолекулярними силами взаємодії. Тоді обмежене розчинення такого полімеру можна пояснити тим, що поганий розчинник просто не може зруйнувати ці зв'язки або руйнує їх частково, що і знаходить своє відображення в обмеженому набуханні.

Можливо і третє пояснення обмеженого набухання високомолекулярних речовин, запропоноване В. А. Каргінім. Уявимо собі, що в результаті сольватації при набуханні та розчиненні гнучкість макромолекул зменшується. Це може бути обумовлене збільшенням потенційного бар'єру обертання ділянок молекули в результаті взаємодії з розчинником. Тоді ентропія полімеру при набуханні зменшиться, оскільки макромолекули стають все більш жорсткими і не можуть переходити в ті конформації, які були їм доступні при

відсутності розчинника. Як тільки зниження ентропії через втрату гнучкості макромолекул стане більшим, ніж зменшення внутрішньої енергії в результаті енергетичної взаємодії макромолекул з молекулами розчинника, тобто як тільки ізобарно-ізотермічний потенціал системи перестане зменшуватися, набухання припиниться. Це спостерігається, наприклад, при набуханні ацетату целюлози в тетрахлоретані. Аналогічні явища мають місце також при набряканні полярних високомолекулярних речовин у воді. В таблиці 3.1 подано парціальні термодинамічні величини води і набряклих до різних ступенів полімерів – агару, казеїну, кератину й целюлози. На думку В.А. Каргіна і А.А Тагера, при набуханні всіх вищезгаданих речовин (у результаті взаємодії молекул розчинника з макромолекулами) різко збільшується потенційний бар'єр обертання, що призводить до зменшення ентропії та зростання вільної енергії системи. Внаслідок цього набухання припиняється на певному етапі й розчинення не відбувається.

Таблиця 3.1.

Парціальні термодинамічні характеристики води (в кал/моль) у деяких набряклих високомолекулярних речовинах

Висо- комоле- кулярна речовина	t, °C	ΔH_1	ΔG_1	$T\Delta S_1$	ΔH_1	ΔG_1	$T\Delta S_1$
		(5,7% H ₂ O, 0,943 мол. дол. речовини)			(10,8% H ₂ O, 0,892 мол. дол. речовини)		
Агар	5	-3200	-1850	-1350	-1850	-1000	-850
Казеїн	5	-2050	-900	-1150	-1000	-350	-650
Кератин	5	-2250	-1200	-1050	-1150	-500	-950
»	20	-2800	-1100	-1400	-1650	-450	-1250
Целюлоза	50	-1000	-230	-770	-200	-30	-175

3.4. Стадії набухання та розчинення полімерів

Набухання полімеру в рідині характеризується мірою набухання (α), що розраховується за рівнянням:

$$\alpha = (m - m_0) / m_0, \quad (3.1)$$

де m_0 та m - наважка полімеру до й після набухання.

Ступінь набухання чисельно дорівнює масі (у г) рідини, поглиненою 1 г високомолекулярної речовини. При визначенні α слід враховувати, що в ході набухання з полімеру вимиваються низькомолекулярні фракції, і тому обчислений за наведеною вище формулою ступінь набухання може бути дещо нижчим за той, який відповідав би набуханню в парах розчинника.

Визначаючи ступінь набухання через задані проміжки часу, можна отримати криві, що характеризують кінетику набухання. Часто про набухання роблять

висновок не за приростом маси, а за збільшенням об'єму зразка. На рис. 3.1 зображені типові кінетичні криві набухання.

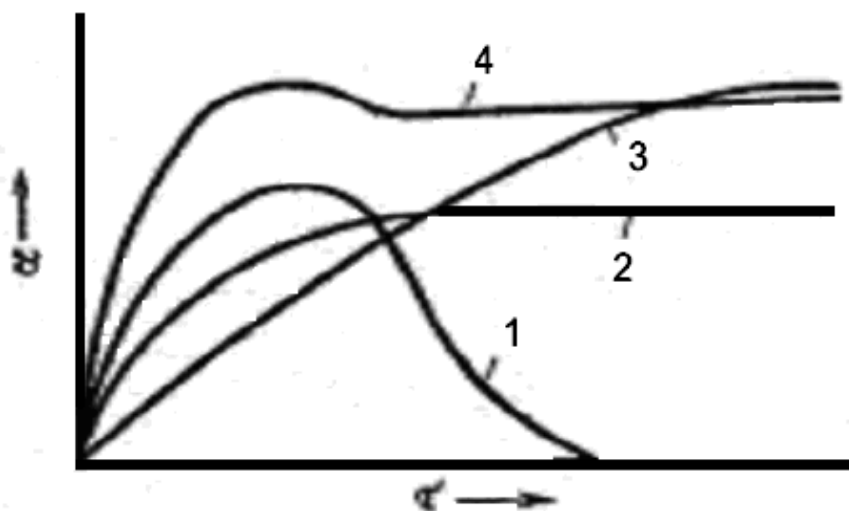


Рис. 3.1. Типи кінетичних кривих набрякання: 1- неорганічне набрякання; 2 – швидке набрякання з малим значенням граничного набрякання; 3 – швидке набрякання з великим значенням граничного набрякання; 4 – обмежене набрякання з екстрагованою низькомолекулярною фракцією

Криві 3 і 4 характеризують обмежене набухання, при цьому крива 3 відповідає полімеру, що швидко набухає, але з малим значенням граничного набухання, а крива 4 - полімеру, що повільно набухає, з великим значенням граничного набухання. Як видно, обидві криві спочатку круто підіймаються, а потім плавно переходять в пряму, паралельну осі абсцис. Аналітично ці криві можна представити диференційним рівнянням:

$$d\alpha/d\tau = k(\alpha_{\text{макс}} - \alpha_{\tau}), \quad (3.2)$$

де $\alpha_{\text{макс}}$ – ступінь граничного набухання; α_{τ} - ступінь набухання на момент часу τ ; k - константа швидкості набухання, яка залежить від природи полімеру, природи розчинника й температури.

В результаті інтегрування рівняння набуває вигляду:

$$k = (1/\tau) \ln \alpha_{\text{макс}} / (\alpha_{\text{макс}} - \alpha_{\tau}) \quad (3.3)$$

Швидкість набухання різних полімерів треба порівнювати за нахилом дотичних, які проведені до кривих від початку координат, а здатність полімерів до набухання слід характеризувати за граничним ступенем набухання.

Крива 1 (рис. 3.1) характеризує необмежене набухання, коли полімер розчиняється в розчиннику. В цьому випадку про граничний ступінь набухання говорити не можна, хоча на кривій і є максимум. Крива 4 характеризує обмежене набухання, коли з речовини, що набухає, екстрагується значна кількість низькомолекулярних фракцій, що зменшує граничний ступінь набухання.

На набухання в значній мірі може впливати форма зразка. Тому досліди, в яких хочуть порівняти набухання різних полімерів, потрібно проводити завжди із зразками однакової форми.

Набухання високомолекулярної речовини може призвести до виникнення значного тиску, якщо щось заважає збільшенню об'єму зразка.

Наприклад, при набуханні деревини у воді може розвиватися тиск в десятки атмосфер. Цей тиск настільки великий, що в давні часи це явище застосовували для подрібнення скелі: в щілини скелі забивали дерев'яні клини і потім заливали воду, клини набухали у воді, прагнучи збільшити свої розміри й тим самим створювали тиск, який руйнував скелю.

Тиск (p), який розвивається при набуханні, можна обчислити за рівнянням Пізняка:

$$p = p_0 c^k, \quad (3.4)$$

де p_0 - константа, яка залежить від природи високомолекулярної речовини, розчинника й температури; c - вміст сухого полімеру в драглі, що набрякає; k - константа, значення якої зазвичай близьке до 3. Вочевидь, що при $c=1$ значення p повинно дорівнювати p_0 . При логарифмуванні рівняння Пізняка набуває вигляду:

$$\ln p = \ln p_0 + k \ln c \quad (3.5)$$

Це рівняння прямої дозволяє графічно легко визначити величини p_0 і k , а при відомих константах і при заданому значенні c можна визначити і p .

Для прикладу на рис. 3.2 представлена логарифмічна залежність тиску від концентрації для каучуку, що набухає в різних розчинниках.

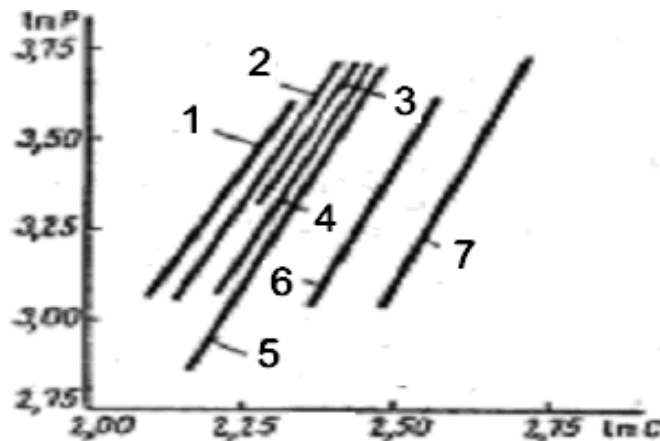


Рис.3.2. Залежність $\ln p$ від $\ln c$ при набряканні натурального каучуку в різних розчинниках: 1 – чотирихлористий вуглець; 2 – хлороформ; 3 – тетрахлоретан; 4 – толуол; 5 – бензол; 6 – діетиловий ефір; 7 – дихлоретан

Для всіх випробуваних розчинників залежність між $\ln p$ та $\ln c$ носить лінійний характер і константа не змінюється при переході від однієї рідини до іншої. Цікаво, що якщо рідини, в яких каучук, що набрякає, розташувати в порядку збільшення константи p_0 , то вони утворять ряд, який співпадає з рядом, в якому ці ж рідини стоять у порядку збільшення граничного ступеня набухання в них полімеру. Це відображає зв'язок між тиском набухання та граничним ступенем набухання.

Окрім збільшення об'єму високомолекулярної речовини, на початку набухання часто спостерігається зменшення об'єму всієї системи й тепловий

ефект набухання. Ці явища мають істотне значення для розуміння механізму набухання.

У той час як при набуханні об'єм полімеру завжди збільшується, об'єм усієї системи (полімер + розчинник) зазвичай зменшується.

Це особливо помітно при набуханні полярних полімерів у полярних розчинниках. Зменшення об'єму системи при набуханні, яке називається контракцією, в більшості випадків добре описується наступним емпіричним рівнянням з двома константами:

$$V = \alpha m / (\beta + m), \quad (3.6)$$

де V – концентрація; m - маса рідини, яка поглинена при набуханні 1 г полімеру; α та β - константи.

Контракція системи при набуханні полімеру пояснюється орієнтацією молекул розчинника в результаті їх «адсорбції» макромолекулами, що сприяють збільшенню щільності системи. Крім того, частково контракція відбувається за рахунок чисто стеричного чинника - при набуханні малі молекули розчинника проникають у простір між великими макромолекулами, внаслідок чого компактність упаковки молекул збільшується.

Тепловий ефект при набуханні високомолекулярної речовини зазвичай позитивний, наприклад при набуханні полярних полімерів у полярних же розчинниках. Це і зрозуміло, оскільки виділення тепла при набуханні пов'язане зі взаємодією молекул полімеру з розчинником. Розрізняють інтегральну теплоту набухання $q_{\text{інт}}$, тобто загальну кількість тепла, що виділилося при набуханні 1 г сухого полімеру, та диференціальну теплоту набухання $q_{\text{диф}}$, що є кількістю тепла, яке виділилося при поглинанні 1 г рідини сухою або вже набряклого високомолекулярною речовиною.

Як приклад у таблиці 3.2 наведені інтегральні та диференціальні теплота набухання деяких високомолекулярних речовин (за даними Марка Каца).

Таблиця 3.2.

Інтегральні і диференціальні теплоти набухання (в кал/г) деяких високомолекулярних речовин

Високомолекулярна речовина	Розчинник	$q_{\text{інт}}$	$q_{\text{диф}}$ (для сухої речовини)
Казеїн	Вода	25,4	265
Нуклеїн	»	23,4	310
Індулін	»	21,8	420
Дерев'яне волокно	»	16,9	-
Целюлоза	»	10,7	390
Ацетат целюлози	Трихлоретилен	11,4	108
Те саме	Бензилхлорид	8,1	76
»	Бензиловий спирт	8,2	69
Нітрат целюлози	Мурашина кислота	6,8	60
Те саме	Етиловий спирт	5,5	87

Інтегральна теплота набухання $q_{\text{інт}}$ складається з трьох величин:

q_{int}' — теплота, яка відповідає роботі, необхідній для роз'єднання макромолекул, q_{int}'' - теплота, яка відповідає роботі роз'єднання молекул розчинника, та q_{int}''' - теплота, що виділяється в результаті взаємодії розчинника з високомолекулярною речовиною. Перші дві величини мають завжди від'ємне значення, третя - додатне:

$$q_{\text{int}} = -q_{\text{int}}' - q_{\text{int}}'' + q_{\text{int}}''' \quad (3.7)$$

При набуханні неполярної високомолекулярної речовини в неполярній рідині абсолютні значення величин q_{int}' , q_{int}'' , q_{int}''' близькі та незначні, тому тепловий ефект близький до нуля. При набуханні полярної високомолекулярної речовини в полярному розчиннику величина q_{int}''' , як правило, максимальна і розчинення проходить з виділенням тепла. Для кристалічних високомолекулярних речовин величина q_{int}' зазвичай висока. У цьому випадку теплота набухання може бути негативною, внаслідок чого набухання проходить важко.

Диференціальна теплота набухання тим менша, чим більший ступінь набухання високомолекулярної речовини. Як приклад наведемо знайдені інтерполяцією диференціальні теплоти набухання для желатину (табл. 3.3).

Таблиця 3.3.

Диференціальні теплоти набухання для желатину

Маса води, поглинена					
1 г желатину, г	0,000	0,005	0,041	0,103	0,242
$q_{\text{диф}}$, кал/г	228	222	186	142	85

Як можна бачити, диференціальна теплота набухання швидко падає зі збільшенням гідратації високомолекулярної речовини.

Інтегральна теплота набухання q_{int} може бути виражена рівнянням, аналогічним рівнянню контракції:

$$q_{\text{int}} = ai/(b+i), \quad (3.8)$$

де i - ступінь гідратації, а b - константи.

Істотно, що відношення контракції до інтегральної теплоти набухання є, як правило, величиною постійною, тобто

$$V/q_{\text{int}} = \text{const} \quad (3.9)$$

Це вказує на те, що контракція та виділення тепла при набуханні зазвичай є процесами взаємно пов'язаними, які в основному протікають у результаті взаємодії молекул високомолекулярної речовини з дифундуючими в неї молекулами розчинника, тобто в результаті сольватації (гідратації).

Слід звернути увагу на те, що рівняння (3.6) схоже на рівняння адсорбції Ленгмюра. Це є ще одним доказом того, що сольватація має характер адсорбційного явища.

Наприкінці розглянемо вплив температури на обмежене набухання. Вплив температури на набухання легко визначити, виходячи з термодинамічного розгляду процесу. Якщо набухання є екзотермічним процесом, що характерно для першої стадії набухання, то рівноважний ступінь набухання знижується з підвищенням температури. Відповідно до цього, обмежене набухання, наприклад целюлози у воді або в розчині їдкої натрію, являє собою типовий

екзотермічний процес, який сильно гальмується з підвищенням температури. Проте, як ми бачили, на другій стадії набухання може бути ендотермічним процесом. У цьому випадку набухання повинно збільшуватися з підвищенням температури. Досліди показали, що набухання желатину загалом з підвищенням температури збільшується. Швидкість набухання з підвищенням температури, звичайно, завжди повинна зростати, оскільки підвищення температури при всіх обставинах сприяє прискоренню встановлення рівноважного стану системи.

📖 Тема 4. Термодинаміка розчинення високомолекулярних речовин

План

4.1. Термодинамічна характеристика процесу розчинення ВМС.

4.2. Вплив природи розчинника й полімеру на значення термодинамічних показників процесу розчинення.

4.1. Термодинамічна характеристика процесу розчинення ВМС

Розчинення високомолекулярних речовин прийнято розглядати як процес змішання двох рідин. Ця точка зору бере до уваги як енергетичну взаємодію між молекулами речовини, що розчиняється, і розчинника, так і дію ентропійного чинника, який зумовлює рівномірний розподіл молекул розчиненої речовини в розчині. Аналогія між розчиненням високомолекулярної речовини і процесом змішання двох рідин не є формальною, а відповідає самій суті явища. Так, обмежене набухання високомолекулярної речовини відповідає процесу обмеженого змішання, а необмежене набухання, що переходить у розчинення, — процесу необмеженого змішання.

Самовільне розчинення високомолекулярної речовини, як і будь якої іншої речовини, при постійному тиску повинно супроводжуватися зменшенням ізобарно-ізотермічного потенціалу (вільної енергії при постійному тиску).

Згідно з другим законом термодинаміки зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу системи становить:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (4.1)$$

де H – ентальпія; T – абсолютна температура; S – ентропія.

Коли система не змінює свого об'єму, що з певним припущенням можна віднести до процесу розчинення, рівняння (4.1) можна замінити наступним:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \quad (4.2)$$

де F – ізохорно-ізотермічний потенціал (вільна енергія); U – внутрішня енергія.

Вочевидь, для того щоб сталося самовільне розчинення полімеру, ΔG або ΔF повинні мати від'ємне значення. Це може бути у двох випадках.

1. За умови, що $\Delta H < 0$ (або $\Delta U < 0$), яка дотримується, якщо при розчиненні виділяється тепло, оскільки зміна ентальпії (або внутрішньої енергії) дорівнює інтегральній теплоті розчинення із протилежним знаком. Така умова часто виконується на практиці, наприклад, при розчиненні полярних полімерів у

полярних розчинниках. Позитивний тепловий ефект при розчиненні пояснюється тим, що теплота сольватації макромолекул більша від теплоти власне розчинення, а, як відомо, загальний тепловий ефект розчинення дорівнює алгебраїчній сумі теплоти сольватації та власне розчинення.

2. За умови, що $\Delta S > 0$, яка завжди виконується на практиці при розчиненні, оскільки ентропія змішання завжди додатна.

Як відомо, молярна ентропія змішання двох речовин для ідеальної системи або зміна ентропії системи при розчиненні деякої кількості речовини в даному об'ємі розчинника, визначається за наступним термодинамічним рівнянням:

$$\Delta S_{\text{id}} = -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) \quad (4.3)$$

де R – універсальна газова стала; n_1 і n_2 – кількість молів відповідно розчинника та полімеру, що змішують; N_1 і N_2 – мольні частки обох компонентів.

Парціальні ж молярні ентропії змішання можна обчислити за рівняннями:

$$\bar{\Delta S}_{1,\text{id}} = \partial \Delta S / \partial N_1 = -R \ln N_1 \quad (4.4)$$

$$\bar{\Delta S}_{2,\text{id}} = \partial \Delta S / \partial N_2 = -R \ln N_2 \quad (4.5)$$

При обчисленні ідеальної ентропії змішання використовують уявлення про ізодіаметричні молекули. Тоді підвищення молекулярної маси одного компонента повинно призводити до зменшення кількості молекул цього компонента в 1 г системи і, відповідно, до зменшення ентропії змішання даних вагових кількостей обох речовин. Ентальпія (або внутрішня енергія) не повинна змінюватися, оскільки вагові кількості компонентів, що змішуються, а отже, і кількість атомних груп, що взаємодіють, не змінюються. Звідси витікає, що в міру підвищення молекулярної маси полімеру значення члена $T\Delta S$ у рівняннях (4.1) і (4.4) повинно зменшуватися і відчутно зростати значення члена ΔH (або ΔU). Проте при дослідженнях розчинення високомолекулярних речовин з ланцюговими молекулами було встановлено, що подібна залежність дотримується в тій чи іншій мірі лише для полімерів із жорсткими молекулами. При розчиненні ж гнучких ланцюгових молекул у низькомолекулярних рідинах, як показав ряд досліджень, ентропія змішання зазвичай значно перевищує ентропію змішання ідеальної системи, причому тим більша, чим більша молекулярна маса полімеру. Аномально велика ентропія змішання при розчиненні полімерів, яка перевищує в сотні і тисячі разів ідеальну, пояснюється тим, що при змішанні сильно зростає можливість руху в розчині окремих ділянок (сегментів) гнучких ланцюгових молекул. Можна вважати, що в розчині сегменти макромолекул відіграють, по суті, роль окремих кінетичних одиниць.

Згідно зі статистичною фізикою збільшення ентропії при розчиненні високомолекулярних речовин пояснюється тим, що макромолекули в розчині можуть бути розташовані різним чином, причому кожна макромолекула може мати велику кількість конформацій. У нерозчиненому полімері ланцюги молекул заважають один одному набувати довільних конформацій. За наявності розчинника взаємний вплив молекулярних ланцюгів стає все меншим і, нарешті, в гранично розбавленому розчині, коли макромолекули дуже далеко

одна від одної, вони можуть набувати практично будь-яких конформацій. Інакше кажучи, термодинамічна вірогідність стану макромолекул у малов'язкому розчині більша, ніж у вихідному полімері.

Позначимо через W_n початкову термодинамічну вірогідність стану макромолекул (до розчинення) і через W_k – кінцеву (після розчинення). Як відомо, вірогідність W пов'язана з ентропією S рівнянням Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (4.6)$$

де k —постійна Больцмана.

Тоді зміна ентропії під час переходу речовини в розчин буде:

$$\Delta S = S_k - S_n = k \ln W_k - k \ln W_n = k \ln(W_k / W_n) \quad (4.7)$$

Оскільки вірогідність W_k завжди більша за W_n , то приріст ентропії розчинення завжди має додатне значення. З наведеного рівняння видно, що зі збільшенням вірогідності в результаті розчинення полімеру ентропія системи завжди зростає.

Зі сказаного можна зробити важливий висновок, що високомолекулярні речовини з гнучкими макромолекулами повинні завжди краще розчинятися, ніж із жорсткими, оскільки перші можуть розташовуватися в розчині значно більшою кількістю способів. Крім того, слід пам'ятати, що у жорстких макромолекул, зазвичай орієнтованих більш-менш паралельно, енергія взаємодії між окремими молекулярними ланцюгами дуже велика, і такі ланцюги важко відірвати один від одного. Цими обставинами і можна пояснити зазвичай вельми обмежену кількість розчинників для високомолекулярних речовин із жорсткими ланцюгами (целюлоза, полівінілхлорид, поліаміди).

Як вже було вказано, для розчинення суттєвим є дотримання однієї умови – зменшення ізобарно-ізотермічного потенціалу системи. Тому розчинення може здійснюватися і тоді, коли тепловий ефект негативний, але ентропія системи при розчиненні зростає настільки, що врешті-решт обумовлює зменшення ізобарно-ізотермічного потенціалу.

При підвищенні температури значення чинника ентропії стає все більшим, і, таким чином, для будь-якої високомолекулярної речовини й розчинника повинна існувати критична температура розчинення $T_{\text{крит}}$, вище якої спостерігається їх змішування в усіх співвідношеннях. Теоретично така критична температура повинна існувати для будь-якої комбінації високомолекулярної речовини й розчинника. Практично ж вона у багатьох випадках не може бути досягнута через низьку температуру кипіння розчинника й низьку температуру деструкції високомолекулярної речовини. Критичну температуру змішання легко знайти за умови

$$\Delta H - T_{\text{крит}} \Delta S = 0, \quad (4.8 \text{ а}), \quad \text{тоді} \quad T_{\text{крит}} = \Delta H / \Delta S \quad (4.8 \text{ б}).$$

4.2. Вплив природи розчинника й полімеру на значення термодинамічних показників процесу розчинення

Досвід останніх років показав, що при розчиненні полімерів чинник ентропії завдяки аномально великому значенню ентропії змішання в деяких випадках

відіграє основну роль. Наприклад, він майже цілком визначає розчинність неполярних полімерів у вуглеводнях. Тому виявилися неправими ті дослідники (Кац, Бренстед), які намагалися пояснити розчинність полімерів лише впливом ентальпійного чинника. Проте, коли мають справу з полярними полімерами, наприклад при розчиненні желатину у воді або нітрату целюлози в ацетоні, ентропійний чинник може відіграти істотну роль, і його впливом не можна нехтувати.

Розглянемо причини, що обумовлюють розчинення полімерів, на деяких типових прикладах. Для цього скористаємося таблицею 4.1.

Як видно з даних, наведених у таблиці 4.1, розчинення полярного нітрату целюлози в полярному циклогексаноні відбувається як унаслідок зменшення ентальпії ($\Delta H < 0$), так і в результаті збільшення ентропії ($\Delta S > 0$).

Таблиця 4.1.

Співвідношення між термодинамічними величинами при розчиненні деяких високомолекулярних сполук

Система	Характер розчинення	ΔH	ΔS	ΔG
Нітрат целюлози в циклогексаноні	Екзотермічний	< 0	≥ 0	< 0
Ячний альбумін у воді	»	< 0	< 0	< 0 (при $\Delta H > T\Delta S$)
Поліізобутилен в ізооктані	Ізотермічний	0	> 0	< 0
Каучук у толуолі	Ендотермічний	> 0	> 0	< 0 (при $\Delta H < T\Delta S$)

Завдяки тому, що змішанню сприяють обидва чинника, циклогексанон є хорошим розчинником нітрату целюлози.

При розчиненні полярного ячного альбуміну у воді (полярний розчинник) процес спочатку йде лише за рахунок зменшення ентальпії. Ентропія на початковій стадії розчинення має навіть від'ємні значення через сильну гідратацію полімеру. Молекули води в оболонці гідрату переходять у більш впорядкований стан. Крім того, не виключено зменшення гнучкості молекул полімеру при гідратації його молекул. Але зазвичай для того, щоб полімер міг розчинитися, абсолютне значення ΔH має бути більшим за $T\Delta S$. Проте в міру зростання гідратації молекул полімеру, вони розчиняються у надлишку води із все меншим виділенням тепла. Розчинення на цій кінцевій стадії відбувається вже переважно за рахунок можливості розподілу молекул у всьому об'ємі системи, тобто вже за рахунок чинника ентропії.

Розчинення неполярного поліізобутилену в неполярному ізооктані відбувається лише внаслідок підвищення ентропії без виділення тепла, тобто

змішання носить тут ізотермічний характер. Істотно, що при розчиненні поліізобутену в ізооктані, гідратованому димері ізобутилені, енергетичний бар'єр при обертанні окремих ланок ланцюга молекули не змінюється, оскільки дія міжмолекулярних сил у розчині така сама, як і в самому поліізобутилені. Іншими словами, розчинення в цьому випадку відбувається без зміни гнучкості макромолекул.

Нарешті, розчинення каучуку в толуолі відбувається теж за рахунок збільшення ентропії. Відмінність цього випадку від попереднього полягає в тому, що тут спостерігається невеликий негативний тепловий ефект. Проте цей ефект із надлишком перекривається збільшенням ентропії, оскільки молекули каучуку вельми гнучкі.

Представлені в таблиці 4.1 комбінації зміни ентальпії й ентропії повністю охоплюють усі типові випадки розчинення полімерів. При інших комбінаціях цих величин розчинення не відбувається, оскільки в таких випадках $\Delta G > 0$.

📖 Тема 5. Дублення

План

- 5.1. Дублення.
- 5.2. Вулканізація.
- 5.3. Деструкція полімерів.
- 5.4. Механічна деструкція.
- 5.5. Термічна деструкція.
- 5.6. Фотохімічна деструкція.
- 5.7. Ультразвукова деструкція.

5.1. Дублення

Дублення – поширений різновид структурування біополімерів. Воно становить інтерес не тільки при структуруванні білків у виробництві натуральної шкіри, але і при виготовленні білкових клеїв, шкір, картонів та ін. Дублення, напевне, буде в подальшому відігравати важливу роль у виробництві нових видів штучної шкіри.

Певні речовини при взаємодії з білками проявляють властивості, які спричиняють дублення білків. До них належать неорганічні сполуки: солі хрому, алюмінію, заліза, кремнію, титану, цирконію тощо, органічні сполуки рослинного походження (екстракти), жири, масла, альдегіди, а також синтетичні продукти (синтани) типу поліфенолів, сульфокислот і деякі промислові відходи (лігносульфонові кислоти).

У технології одержання матеріалів для виготовлення взуття використовуються солі хрому, алюмінію, рослинні екстракти, жири та альдегіди. В результаті недостатнього вивчення таких складних поліфункціональних об'єктів, як білкові речовини, на сьогодні немає однозначних уявлень про механізм дублення. Однак в цілому ефект дублення

безсумнівно є наслідком змішаного структурування білків сполуками, які викликають дублення з утворенням широкого набору просторових хімічних, ковалентних, координаційних зв'язків і всіх видів міжмолекулярної взаємодії.

Так, при дубленні білків катіонними комплексними сполуками хрому утворюються поперечні зв'язки за рахунок включення кислотних (-COOH) та основних (-NH₂) груп бокових частин білкових ланцюгів у внутрішню сферу хромових комплексів.

Для аніонних комплексів аналогічна взаємодія проходить, ймовірно, за участю основних груп. Одночасно з координаційними зв'язками в цьому випадку можливе утворення інших типів зв'язків.

Одна з найпростіших схем структурування при хромовому дубленні має наступний вигляд:

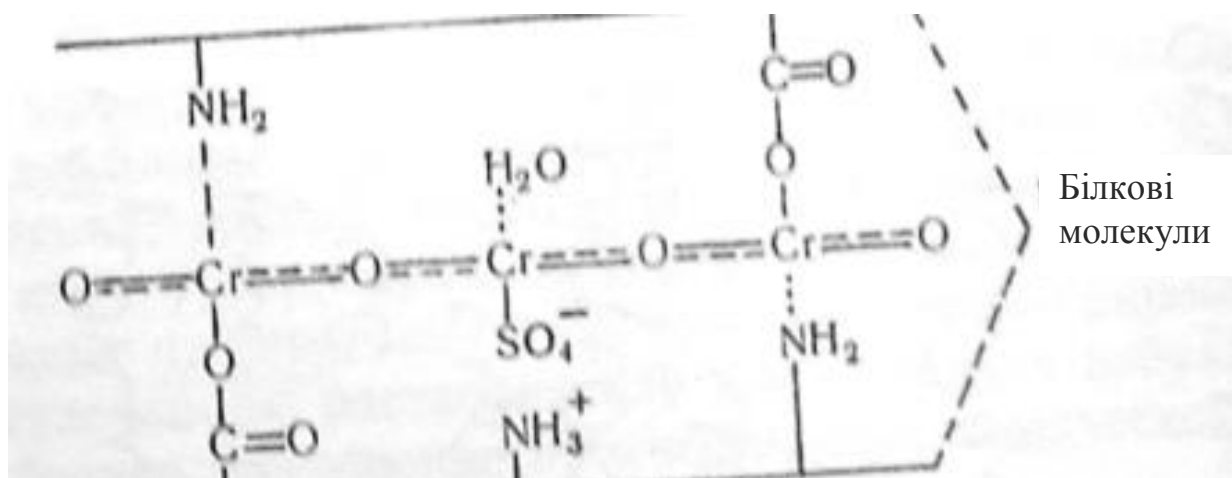


Схема 5.1. Структурування білків при хромовому дубленні

Дія інших дубильних мінеральних солей в цілому аналогічна.

При дубленні жирами, які містять залишки легкоокислюваних ненасичених жирних кислот, не виключається утворення наступних видів поперечних зв'язків:

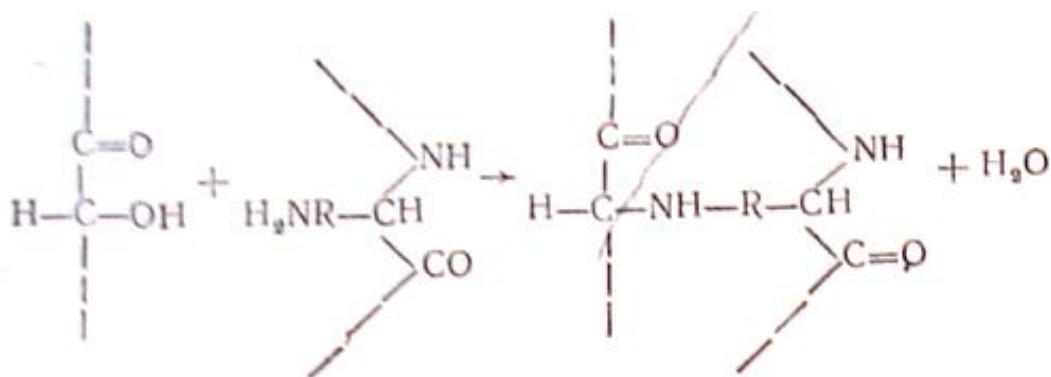


Схема 5.2.1. Структурування білків при дубленні жирами

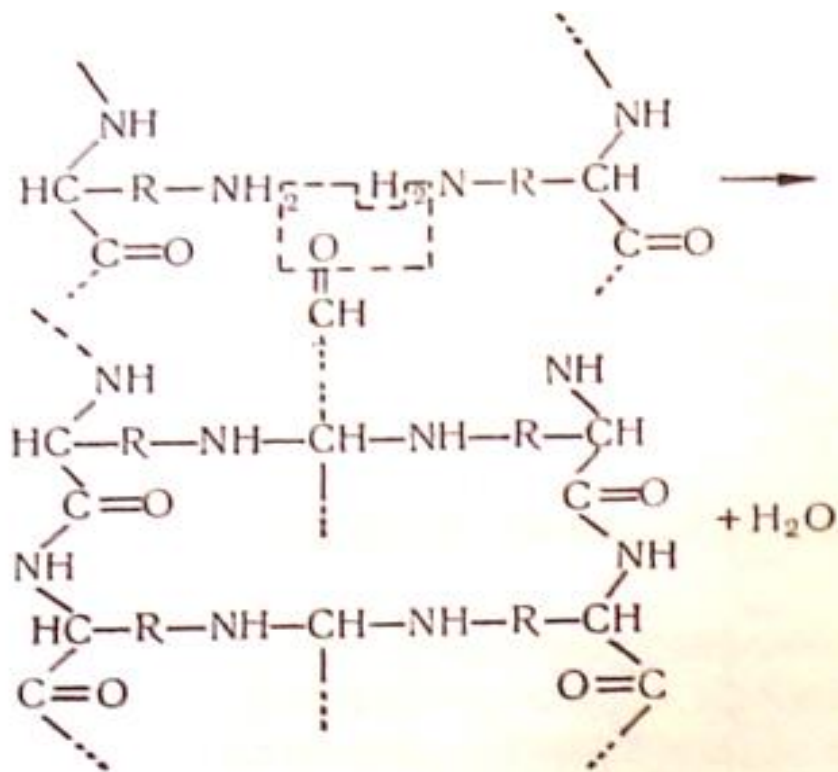


Схема 5.2.2. Структурування білків при дубленні жирами

У цьому випадку активною сполукою є перекис. Дублення прискорюється при збільшенні припливу кисню повітря, при помірному підвищенні температури, присутності каталізаторів (сикативів) та ін.

Рослинні екстракти як складні поліфункціональні сполуки на зразок депсидів, поліфенолокіслот та інших, імовірно, можуть структурувати білки за рахунок різних видів зв'язку, які умовно можна виразити наступною схемою:

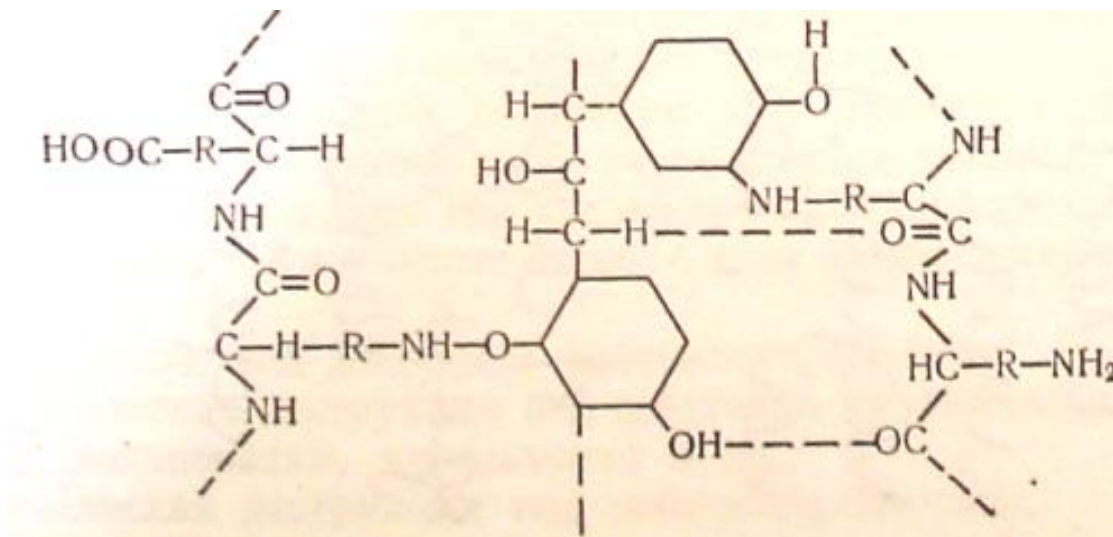
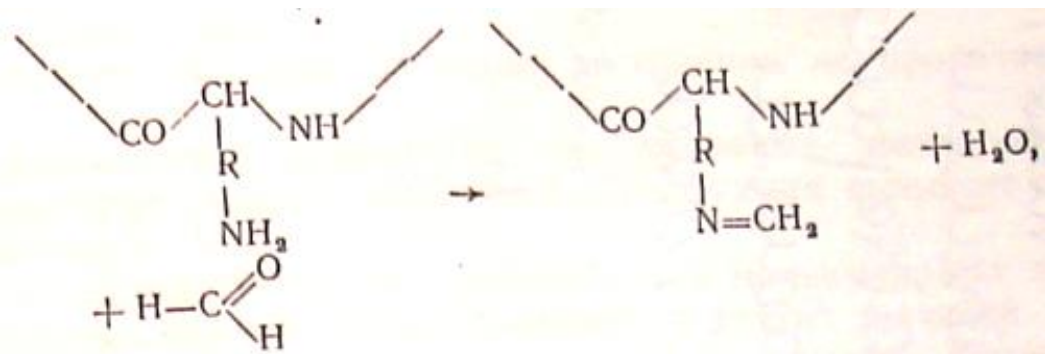


Схема 5.3. Структурування білків при дубленні рослинними екстрактами

Дубильну дію альдегідів, унаслідок відносної простоти їхньої будови, вивчено більш повно. Так, уже не викликає сумнівів той факт, що при взаємодії білка з альдегідом останній переважно реагує з основними (-NH₂) групами білкових ланцюгів, блокуючи їх:



Або «зшиває» групи сусідніх ланцюгів:

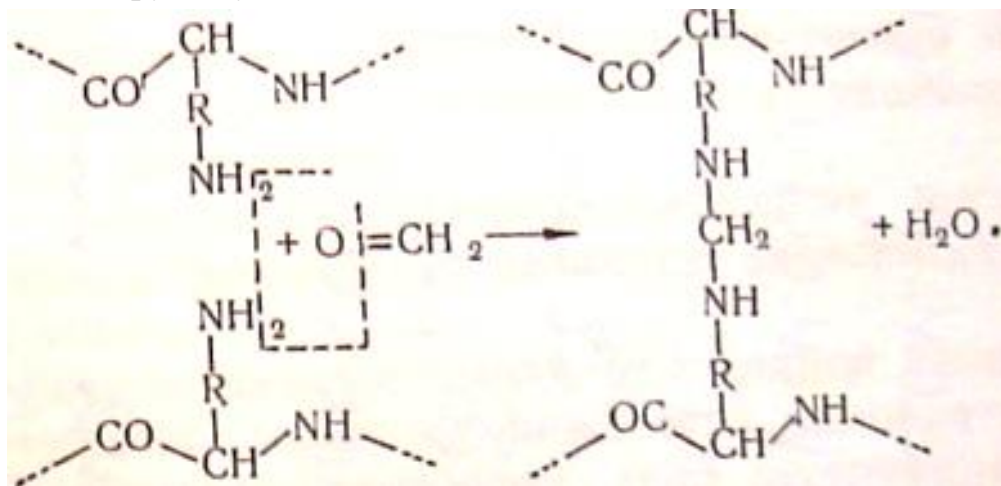


Схема 5.4. Структурування білків при дубленні альдегідами.

Треба підкреслити, що блокування функціональних груп білка при дубленні є найважливішим етапом тому, що без «зшивання», тобто структурування, дублення неможливе. В результаті дублення в білках відбуваються типові для структурування зміни властивостей: втрата розчинності, зниження набухання нерозчинних білків, підвищення міцності, збільшення хімічної стійкості.

5.2. Вулканізація

Вулканізація — найважливіша технологічна операція перетворення каучуку в резину (вулканізатор), яка являє собою змішане структурування.

За характером протікання процесу вулканізацію можна умовно розділити на два види:

1) *гарячу вулканізацію* при дії різних вулканізаційних агентів (переважно сульфуру) при підвищеній температурі, в тому числі в присутності прискорювачів, активаторів тощо;

2) *холодну вулканізацію* за допомогою галоїдних сполук сірки та інших речовин без нагрівання.

У промисловості зазвичай застосовується гаряча вулканізація. Вона проводиться нагріванням гумосумішей, які містять каучук, сірку, прискорювачі та інші інгредієнти в залежності від типу.

Встановлено, що чим вища атомність і розгалуженість молекули спирту, який утворює із залишком жирних кислот складний ефір, тим швидше при інших рівних умовах відбувається окислювальне затвердіння («висихання»)

продукту. Атомність спиртового залишку здійснює набагато більший вплив на окислювальне затвердіння, ніж підвищення ненасиченості кислотного радикала. Тому для одержання в промисловості продуктів, які швидко твердіють, найчастіше використовується переетерифікація натуральних масел з більш багатоатомними спиртами, ніж гліцерин.

Дотепер ведуться роботи щодо заміни дефіцитної оліфи продуктами деструкції синтетичного каучуку або відходами переробки нафти.

Усі перераховані види структурування належать до одного з важливіших видів підвищення стійкості полімерів.

5.3. Деструкція полімерів

Деструкція полімерів — це процеси, які супроводжуються обривом молекулярних ланцюгів і відповідним зниженням молекулярної маси. При цьому зниження молекулярної маси є незворотним, але не визначальним наслідком деструкції, оскільки це зниження може відбуватися і без укорочення ланцюгів, наприклад за рахунок відщеплення бокових груп при полімераналогічних перетвореннях. В останньому випадку зниження молекулярної маси не характеризує процес деструкції.

Деструктивні процеси протікають самочинно під дією теплоти, світла, кисню повітря та інших впливах, при зберіганні, переробці полімерів або експлуатації виробів, виготовлених з них. Ці процеси можуть проводитися і спеціально для зниження молекулярної маси і, відповідно, в'язкості розчинів, підвищення пластичності, розчинності, а також отримання мономерів. У зв'язку з цим деструкція має дуже важливе значення. Деструктивні процеси протікають під дією різних фізичних і хімічних агентів й у відповідності з цим розділяються на наступні види:

1. Деструкція під дією фізичних агентів:

- а) механічна деструкція під дією механічних сил, деформації, подрібнення;
- б) термічна деструкція під дією тепла;
- в) фотохімічна під дією світла;
- г) ультразвукова деструкція під дією ультразвукових змін;
- д) деструкція під дією інших фізичних агентів (електророзрядів, ядерних випромінювань);

2. Деструкція під дією хімічних агентів:

- а) окислювальна деструкція під дією кисню повітря, озону та інших окислювачів;
- б) деструкція під дією речовин, що омилують (води, кислот, лугів, спиртів, амінів);
- в) деструкція під впливом інших речовин (металів, галоїдів, фенолів, солей).

Практично жоден з видів деструкції не проявляється окремо.

Комбінований вплив деструктивних факторів більш відчутно змінює властивості полімерів. Деструкція викликає наступні зміни:

- 1) зниження міцності за рахунок скорочування молекулярних ланцюгів;

2) зниження температури розтікання, тобто збільшення пластичності полімеру при даній температурі;

3) зменшення температурного інтервалу ділянки високоеластичного стану внаслідок різких відмінностей залежності T_c і T_T від молекулярної маси;

4) зміна фізичного стану при певній температурі, якщо ця температура буде вищою за температури розтікання полімеру;

5) зміна агрегатного стану, якщо деструкція твердого полімеру призводить до утворення рідкої суміші низькомолекулярних фрагментів вихідних ланцюгів;

6) зміна фазового стану при утворенні кристалічного мономера в результаті деструкції аморфного полімеру;

7) кількісна та якісна зміна розчинності, наприклад, якщо високомолекулярний полівінілхлорид розчинний в дихлоретані, то більш низькомолекулярні продукти його деструкції набувають розчинності в ацетоні; якісна зміна розчинності може бути наслідком утворення нових функціональних груп на кінцях обірваних ланцюгів, тобто суттєвої зміни хімічної природи полімеру;

8) зниження в'язкості розчинів як прямий наслідок зниження молекулярної маси;

9) зниження максимального ступеня набухання в результаті полегшення розчинності;

10) інші зміни, наприклад зміна адгезії завдяки виникненню нових кінцевих груп у місці обриву, зміна реакційної здатності з тієї ж причини тощо.

Стійкість до окремого виду деструктивного впливу – функція хімічної природи полімеру.

Отже, полімери в залежності від хімічної природи різко відрізняються за стійкістю до деструкції під впливом різних фізичних і хімічних впливів. Так, не вулканізований каучук має низьку міцність, нестійкі до окислення, дії світла, але добре протистоять багаторазовому згинанню, волозі та мікроорганізмам. Білкові сполуки, навпаки, достатньо міцні, стійкі до окислення та світла, але легко руйнуються мікроорганізмами. Полівінілхлорид, нітроцелюлоза та інші жорсткі полімери погано протистоять багатократним деформаціям, неморозостійкі, багато з них є не термостійкими. Треба відзначити, що всі карболанцюгові полімери більш стійкі до дії омилюючих агентів, ніж гетероланцюгові.

Для більш повного уявлення про загальні закономірності окремих видів деструкції під дією фізичних агентів розглянемо їх далі.

5.4. Механічна деструкція

Механічна деструкція є одним з найбільш важливих і разом з тим найменш вивчених видів деструктивної дії. Під механічною деструкцією розуміють розрив молекулярних ланцюгів полімерів, спричинений дією механічних впливів, яким піддається полімер при переробці (різанні, подрібненні) та при

різних деформаціях. Така деструкція може протікати як у твердих полімерах, так і в сумішах і розчинах.

Механічна деструкція протікає самочинно при переробці полімерів або експлуатації виробів з них. При цьому необхідно враховувати зміну властивостей полімерів, оскільки вони визначають якість перероблених полімерів або стійкість до зношення виробів з них. Часто механічну деструкцію проводять для зниження молекулярної маси, тобто для підвищення пластичності та полегшення приготування сумішей полімерів з різними компонентами, а також полегшення формування цих сумішей. Крім того, зниження молекулярної маси використовують для поліпшення розчинності та зниження в'язкості розчинів полімерів при виготовленні клеїв, різних композицій.

Розглянемо деякі випадки, коли механічна деструкція є або необхідною складовою технологічного процесу, або наслідком переробки полімерів.

Одним з елементів технології переробки полімерів, сутність якого становить механічна деструкція, є пластифікація каучуку. Високомолекулярний натуральний (НК) або синтетичний каучук (СК) внаслідок високої пружності й низької пластичності, тобто внаслідок утрудненого взаємного переміщення довгих молекулярних ланцюгів, практично непридатні для змішування з різними порошкоподібними інгредієнтами гумосумішей. З цієї ж причини вони сильно набухають, але повільно переходять у розчин з утворенням в'язких композицій. Збільшення пластичності за рахунок уведення пластифікаторів або підвищення температури в більшості випадків недостатньо без додаткового зниження молекулярної маси за допомогою механічної пластифікації.

Механічна пластифікація натурального каучуку відбувається при його інтенсивному роздавлюванні на вальцях. Така обробка разом з порушенням глобулярної структури каучуку викликає обрив молекулярних ланцюгів і відповідне зниження молекулярної маси. В місці обриву ланцюгів утворюються вільні радикали і зниження молекулярної маси можливе лише при стабілізації цих радикалів, тобто при утворенні стабільних обривків вихідних молекулярних ланцюгів.

Стабілізація макрорадикалів (компенсація вільних валентностей на їхніх кінцях) відбувається при взаємодії з речовинами (акцепторами), здатними легко відщеплювати атоми або групи атомів для приєднання їх до вільних валентностей макрорадикалів, тобто для їх стабілізації. Стабілізація спостерігається також при взаємодії з речовинами, приєднання яких до макрорадикалів сприяє утворенню менш активних радикалів, порівняно стабільних в даних умовах. У подальшому менш активні радикали перегруповуються з утворенням стабільних кінцевих груп.

При звичайній пластифікації НК на повітрі такими акцепторами є кисень повітря і деякі природні суміші, які містяться в НК.

Якщо акцептори відсутні, то утворені мікрорадикали починають взаємодіяти з сусідніми ланцюгами каучуку, викликаючи радикальне розширення ланцюгів, «зшивання» або рекомбінують між собою, знову «зростаючись» з утворенням нових довгих ланцюгів. При цьому укорочення молекулярних ланцюгів та

зниження молекулярної маси не спостерігається, тобто пластичність каучуку не підвищується, а може навіть знизитися за рахунок «зшивання» та інших побічних процесів. Навпаки, чим акцептор активніший, тим легше він приєднується до вільних мікрорадикалів і стабілізує їх. Чим вища концентрація акцептора, тим швидше відбувається пластифікація. Це підтверджується графіком пластифікації натурального каучуку в різних середовищах (рис. 5.1).

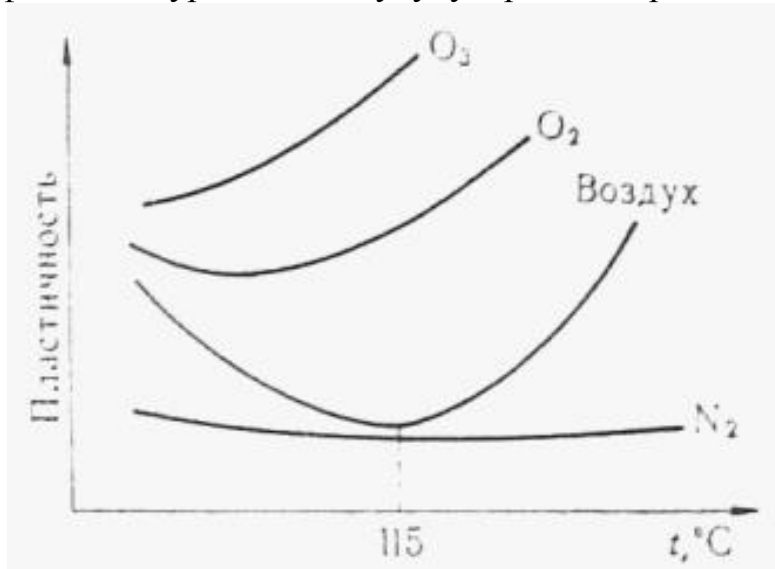


Рис. 5.1. Зміна пластифікації натурального каучуку при вальцюванні в різних середовищах при різних температурах за один і той же час

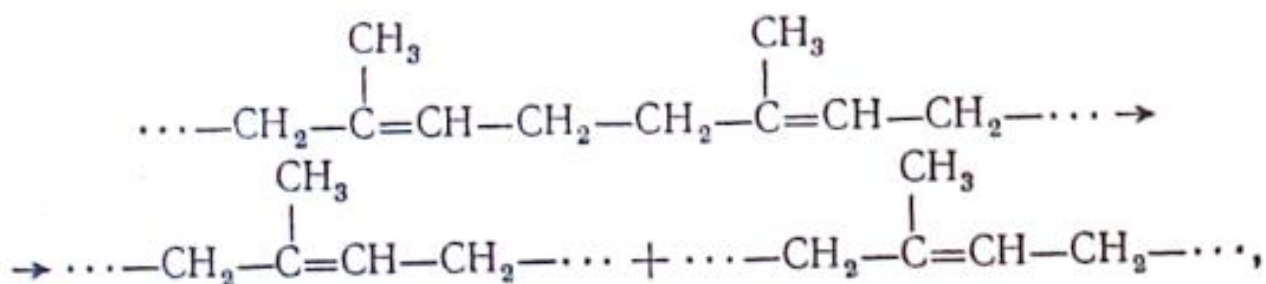
Як видно з рисунка, в атмосфері інертного нітрогену пластифікація не спостерігається. В повітрі пластифікація протікає тим швидше, чим нижча температура. Але якщо температура вище 115°C, пластифікація знову прискорюється: в атмосфері чистого оксигену — за рахунок підвищення концентрації акцептора, в атмосфері озону — ще і внаслідок більшої активності озону як акцептора в порівнянні з киснем.

Зниження швидкості пластифікації на повітрі з підвищенням температури до 115°C пояснюється збільшенням взаєморухливості молекулярних ланцюгів каучуку та зменшенням вірогідності обриву їх при вальцюванні. В мінімумі при температурі 115°C пластифікація незначна, оскільки відбувається «перемішування» ланцюгів, їх взаємне переміщення без обриву. При подальшому підвищенні температури знову збільшується можливість обриву й збільшується пластичність, але за іншим механізмом: не за рахунок механічної деструкції, а під дією тепла та кисню (термоокислювальна деструкція). Однак в останньому випадку утворюються окислювальні продукти гіршої якості, в результаті чого для прискорення пластифікації знижують температуру, тобто пластифікацію проводять при охолодженні на холодних вальцях.

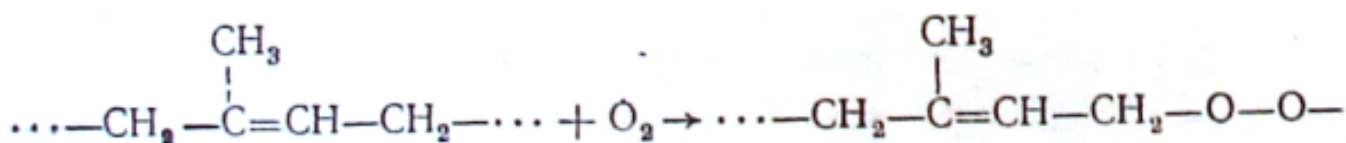
Синтетичний каучук пластифікується по-іншому. Так, СКБ (синтетичний каучук бутадієновий) при вальцюванні в звичайних умовах не пластифікується. Внаслідок його достатньо високої вихідної пластичності для виготовлення суміші достатньо розігріву на вальцях. СКС (синтетичний каучук бутадієнстирольний) та інші види синтетичного каучуку при вальцюванні утворюють розгалужені або «зшиті» продукти, і для механічної пластифікації

додають спеціальні акцептори, які називаються (не зовсім вдало) хімічними пластифікаторами.

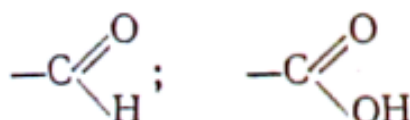
Механічний обрив ланцюгів НК призводить до утворення порівняно малоактивних алкільних макрорадикалів:



Ці радикали при реакції з киснем дають більш стабільні перекисні радикали:

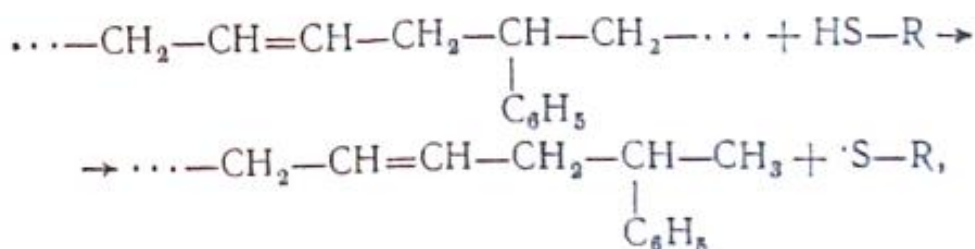


У подальшому вони поступово остаточно стабілізуються за рахунок перегрупувань з утворенням кінцевих окислювальних груп.

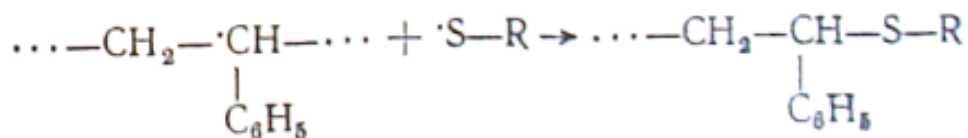


Взаємодія їх з киснем зумовлює утворення таких же активних перекисних макрорадикалів, які рекомбінують з метиленовими групами ($-\text{CH}_2-$) або з подвійними зв'язками бокових розгалужень сусідніх ланцюгів, викликаючи розгалуження і «зшивання» останніх. Подібні перетворення не викликають зниження молекулярної маси і підвищення пластичності. Ось чому такий каучук можна механічно пластифікувати на вальцях тільки в присутності спеціальних акцепторів, які реагують з початковими алкільними або вторинними перекисними радикалами, які стабілізують їх і тим самим створюють умови для розгалуження і «зшивання». Такими акцепторами (хімічними пластифікаторами) є речовини з рухомим атомом водню або речовини, які розпадаються під дією вільних радикалів. До перших належать, наприклад, меркаптани, які містять групу $-\text{SH}$, до других – дисульфіди, які містять групу $-\text{S}-\text{S}-$.

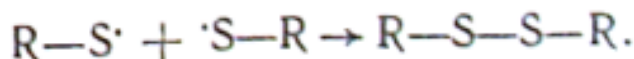
У цих випадках макрорадикали, взаємодіючи з акцептором, стабілізуються, утворюючи стабільний відрізок вихідного молекулярного ланцюга:



Радикал, який в ході реакції відщеплюється (залишок радикала), стабілізує інший обривок:



Також він може рекомбінуватися з таким же самим, як він, радикалом, утворюючи стабільну молекулу:



Треба відзначити, що радикали (осколки молекули акцептора) настільки малоактивні, що не здатні взаємодіяти зі стабільними ланцюгами і викликати радикальні процеси розгалуження.

Без застосування акцепторів пластифікація СКС відбувається шляхом термоокислювальної деструкції, хоча і тут застосування акцепторів не виключене.

При пластифікації каучуку на вальцях, механічний вплив — головна, але не єдина причина обриву ланцюгів. Обрив активізується рядом супутніх факторів. Так, при вальцюванні в щілинах вальців виникають високі, близько десятка тисяч вольт, різниці потенціалів, проходять електричні розряди, які супроводжуються звуковими ефектами (тріском) та світінням у місцях відшаровування каучуку від валків, добре видимі в темряві.

Електричні розряди активізують кисень, перетворюючи його в атомарний кисень та озон, тобто більш активні акцептори. Крім того, механічний вплив, викликаючи натяг ланцюгів, активізує їх, робить більш слабкими до окислювальної дії атомарного кисню та озону. Все це свідчить про складність і різноманітність такого, здавалося б, простого процесу, як механічна пластифікація каучуку.

У легкій та хімічній промисловості механічна пластифікація застосовується не тільки як спосіб підготовки каучуку до змішування, але і як обробка, яка підвищує розчинність і знижує в'язкість розчинів. Крім того, виникнення при пластифікації кінцевих окислених груп підвищує адгезію каучукових клеїв та їх адгезію до полярних поверхонь, що в ряді випадків без сумніву важливо.

Останнім часом процес утворення макрорадикалів при вальцюванні каучуку застосовують також для отримання нових полімерів.

При вальцюванні суміші двох або декількох полімерів без акцепторів, у тому числі й кисню повітря, макрорадикали різних полімерів, які утворюються при обриві ланцюгів, рекомбінуються з отриманням різних сополімерів. При цьому в залежності від природи полімерів, які переробляють, утворюються блок- і графт-сополімери. Наприклад, якщо в даних умовах однаково вірогідний обрив ланцюгів різних полімерів, то утворюються переважно блок-сополімери. Якщо ж рвуться ланцюги одного і того ж полімеру, а іншого лише «перемішуються», то макрорадикали першого полімеру прививаються до ланцюгів другого з утворенням привитих графт-сополімерів. Таким шляхом

можна отримати механохімічні сополімери з новими цінними властивостями. Для взуттєвої технології метод становить інтерес, оскільки не потребує спеціального хімічного обладнання і може бути застосований з використанням типового обладнання для переробки каучуку.

Другим прикладом переробки полімерів, де поєднуються необхідність використання та врахування механічної деструкції, є подрібнення та перемелювання волокнистої сировини, яка застосовується для виготовлення різних видів взуттєвого картону та деталей з нього. Основними різновидами волокнистої сировини в цьому випадку є відходи взуттєвого виробництва – хромові стружки, висічки, відходи крою, обрізки шкір рослинного, хромового та інших видів дублення; а також тканинні відходи – целюлоза, льняне волокно тощо. Основні завдання при подрібненні — зменшення геометричних розмірів волокнистих частинок, розділення їх на більш дрібні агрегати волокон для полегшення подальшої очистки, видалення домішок, різного роду обробки і т.ін. Процес рубання та різання волокон супроводжується механічною деструкцією, зниженням молекулярної маси полімеру, яке повинно бути призупинене або враховане в подальшому, оскільки є небажаним побічним ефектом. Подібні продукти подрібнення у виробництві називають напівмасою, яка є непридатною для виготовлення картону. Промиту, очищену та оброблену напівмасу розмелюють у спеціальній апаратурі.

При розмелюванні, на відміну від подрібнення, основним завданням є не зменшення геометричних розмірів волокнистих частинок, яке тут є побічним ефектом, а зміна фізико-хімічної природи їхньої поверхні для посилення взаємного контакту при утворенні міцного листа картону. В цьому випадку зміна властивостей поверхні — прямий наслідок механічної деструкції.

Під механічним впливом розміщені на поверхні волокон макромолекули обриваються і звільняються від зв'язку з поверхнею, залишаючись зв'язаними з нею кінцевими ланцюгами. Ці обривки отримують два ступені свободи, стають більш рухливими й утворюють «двовірну дисперсію». Так, при видаленні води в процесі відливу та сушки картону вони взаємно орієнтуються, в масі листа картону встановлюється міцний контакт між сусідніми волокнами. Проведення механічної деструкції для утворення поверхневої «двовірної дисперсії» без укорочення та пошкодження самих волокон є важливим завданням процесу розмелу, на відміну від процесу подрібнення. Таким чином, від правильного проведення цього процесу залежить якість взуттєвих матеріалів такого виду.

Зношування всіх видів взуттєвих матеріалів – картонів, тканин та інших — є наслідком механічної деструкції, якій вони піддаються при стиранні, багаторазовому згинанні та деформації під час експлуатації виробів. Кореляція між стійкістю до стирання та здатністю зберігати основні властивості при розмелюванні в шарових млинах для шкіри різних видів підтверджена експериментально.

Механічна деструкція, зниження молекулярної маси закономірно супроводжують усі механічні впливи на полімери, тому у всіх випадках необхідно враховувати наслідки механічної деструкції.

5.5. Термічна деструкція

Термічна деструкція — розрив молекулярних ланцюгів полімерів під дією тепла. Як і інші види деструкції, вона практично протікає не ізольовано, а взаємоактивується і переплітається з іншими видами деструктивного впливу. При підвищеній температурі, під дією теплової енергії послаблюються не тільки головні валентні зв'язки між атомами основного ланцюга, але і бокових розгалужень або груп, унаслідок чого можливий не тільки обрив довгих ланцюгів під дією теплових поштовхів, але і перегрупування, взаємодія активованих атомів і груп атомів з речовинами навколишнього середовища, сусідніми ланцюгами тощо. Розглянемо коротко деякі процеси, пов'язані власне з деструкцією.

У залежності від властивостей продуктів, які утворюються при порушенні структури ланцюгів полімерів, у процесі деструкції можна виділити деполімеризацію, тобто утворення обривків ланцюгів.

Функцією хімічної природи полімеру є виявлення як стійкість до теплового впливу, так і до механізму деструкції.

Найбільш термостійкими є силікони та поліфторвуглеводні, а найменш термостійкими – нітроцелюлоза (табл. 5.1).

Таблиця 5.1.

Термостійкість полімерів

Полімер	Температура розкладання, °С
Поліфенілсилоксани	500-600
Політетрафторетилен	400-500
Полістирол	300
Поліметилметакрилат	300
Капрон	280
СКС	250
СКБ	220
Полівінілхлорид	140-180
Нітроцелюлоза	120-160

Якщо ланцюг полімеру не містить активних, реакційноздатних груп, які реагують при більш низькій температурі, ніж потрібно для обриву ланцюга, то буде переважати деполімеризація, наприклад полістирол, поліметилметакрилат та ін.

Полістирол деполімеризується з 70% виходом мономера, а поліметилметакрилат — з 95%. Деполімеризацію полістиролу можна використовувати для переробки відходів, які отримують з цих полімерів. Нагріваючи відходи полістиролу або поліметилметакрилату, можна зібрати мономер, полімеризацією якого знову отримують полімер у будь-якому вигляді.

Якщо ж ланцюг полімеру складається із частин з лабільними активними групами, які реагують при більш низькій температурі, ніж потрібно для обриву ланцюга, то переважає розклад. До них належить більшість полімерів, які застосовуються у взуттєвій технології: шкіра, целюлоза, полівінілхлорид, синтетичний каучук та ін. Так, синтетичний каучук, як відомо, здатний до термовулканізації, тобто як до обриву при нагріванні, так і до протилежного процесу – термічного структурування («зшивання»). В результаті дії цих двох протилежних процесів подальшому розпаду буде підлягати тримірна сітка, а не лінійна система. Деполімеризація полімеру буде не переважаючим процесом, а виключенням.

Присутність сторонніх речовин істотно впливає на термостійкість полімерів у реальних умовах термічного впливу на взуттєві матеріали. Розглянемо декілька прикладів такого впливу.

Як правило, найбільш термостійкі чисті полімери. Різні домішки (особливо реагенти, здатні викликати хімічну деструкцію, яка активується тепловим впливом) різко знижують термостійкість полімерів.

Термостійкість чистої целюлози достатньо висока, і сухі бавовняні волокна тканини можна без особливих втрат нагрівати до 150 °С. Але в присутності вологи, яка викликає активований гідроліз, термостійкість різко знижується, тим більше, чим вищий вміст вологи (рис. 5.2).

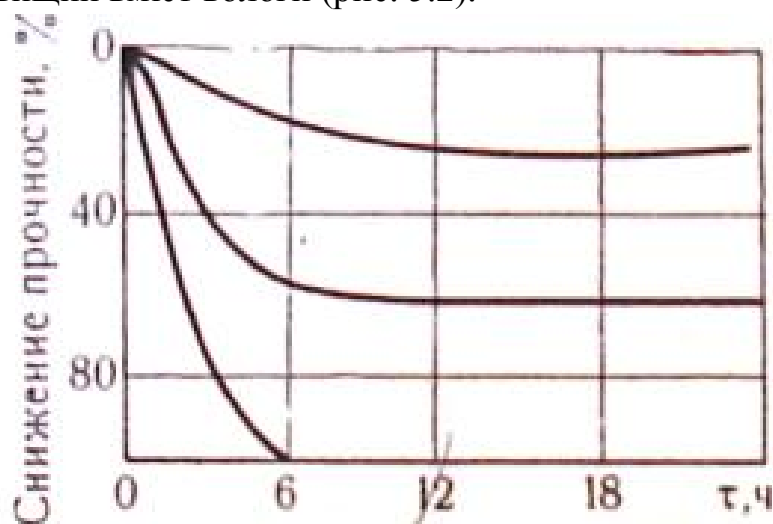


Рис. 5.2. Вплив вологості на зниження міцності віскозного волокна при нагріванні до 150 °С у запаяній ампулі, яка містить повітря (цифри на кривих вказують на вміст вологи в грамах на 100 г целюлози)

Термостійкість абсолютно сухого колагену також достатньо висока — в межах 150-200 °С. У водному середовищі колаген при 60 °С підлягає процесу термодеструкції — зварюванню, яке супроводжується контракцією, різкою втратою міцності та іншими небажаними змінами.

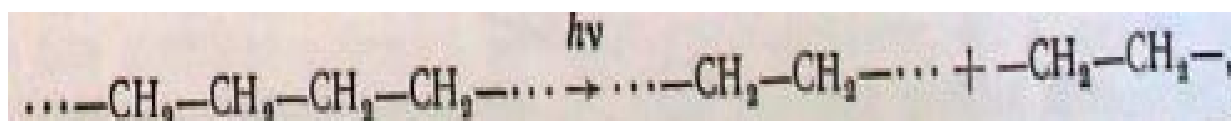
При дубленні колагену температура зварювання підвищується тим більше, чим густішою та міцнішою є сітка поперечних зв'язків, створена макромолекулами білка. Ефективність дублення можна регулювати підвищенням температури зварювання. Однак навіть найбільш ефективні з точки зору підвищення термостійкості види дублення у водному середовищі збільшують температуру зварювання всього приблизно на 100 °С або трохи

більше. Зі зменшенням вмісту води в шкірі температура зварювання підвищується і при повному видаленні води досягає приблизно 220 °С незалежно від виду дублення. Ці закономірності термічної деструкції необхідно враховувати в технології отримання полімерних матеріалів.

Деякі аспекти термічної деструкції коротко викладені при розгляді проблеми старіння полімерів.

5.6. Фотохімічна деструкція

Фотохімічна деструкція протікає під дією світлової енергії з різних джерел. Обрив молекулярного ланцюга відбувається в результаті поглинання енергії світлових квантів і схематично має такий вид:



де h – постійна величина (константа Планка), ν – частота коливань джерела випромінювання.

Вільні радикали, які утворюються при обриві ланцюга, як і в усіх попередніх випадках, підлягають різним вторинним перетворенням, у тому числі і стабілізації, яка знижує молекулярну масу, тобто призводить до деструкції.

Інтенсивність обриву залежить від характеристики джерела випромінювання, яке впливає на полімер. Чим менша довжина хвилі випромінювання, тобто чим більша частота коливань ν , тим більша енергія кванта $h\nu$, поглинання якого викликає обрив ланцюгів.

Розрахунки показують, що фотохімічний обрив зв'язку $-\text{C}-\text{C}-$ у ланцюгах полімерів можливий при дії світла з довжиною хвилі менше $3,4 \cdot 10^{-7}$ м. Зі збільшенням довжини хвилі фотохімічний вплив зменшується та зростає тепловий. Тим самим усе більше накладається ефект термічної деструкції. Сонячне світло й такі штучні джерела, як, наприклад, кварцові дугові лампи, багаті короткохвильовими випромінюваннями з високою енергією. Звичайні лампи розжарювання, навпаки, практично мають випромінювання з низьким рівнем енергії – довгохвильові випромінювання, для яких більш характерний тепловий вплив. Сонячне світло буде здійснювати більш шкідливий деструктивний вплив на полімери, а звичайні джерела електроосвітлення – зовсім незначне. Стійкість до фотохімічної деструкції, як і у попередніх випадках, залежить від хімічної природи полімеру. Механізм цієї залежності ще не встановлений, однак відомо, наприклад, що синтетичні поліаміди та природні білкові волокна мають меншу стійкість, ніж ацетатний шовк, поліакрилонітрил. У свою чергу нейлон легше деструктується, ніж капрон тощо.

Оскільки первинним актом фотохімічної деструкції є утворення вільних макрорадикалів і тільки шлях їх вторинних перетворень визначається конкретний підсумок фотохімічного процесу, то вплив середовища та природи домішок також дуже суттєвий. Акцептори, які стабілізують макрорадикали,

сприяють деструкції, а їх відсутність або наявність вразливих для вільних радикалів ділянок в самому ланцюгу полімеру може призвести до прямо протилежного ефекту — «зшивання». Встановлено також своєрідний каталітичний вплив на фотохімічну деструкцію таких речовин, як солі заліза, титану. В чистому вигляді фотохімічна деструкція зустрічається рідко. Частіше за все вона проявляється як фактор взаємної активації інших деструктивних процесів.

При проектуванні взуттєвих виробів, застосуванні різних полімерних систем треба враховувати фотохімічні процеси. Так, гумові клеї, наприклад, при взаємодії прямого сонячного світла схильні до інтенсивної фотохімічної деструкції. Розглянемо залежність в'язкості гумового клею на СКВ від часу освітлення. (рис. 5.3).



Рис. 5.3. Залежність в'язкості гумового клею на СКВ від часу освітлення

Як видно, при дії світла в'язкість клею різко знижується за рахунок хімічної деструкції, укорочення ланцюгів (з усіма наслідками – зниження міцності плівки та ін.). У тих самих умовах властивості екранованого від світла клею не змінилися, але після видалення екрана під дією світла почалося падіння в'язкості по кривій, аналогічній першому випадку. Інші ж полімери або умови їх експлуатації можуть призвести до структурування та змінення в'язкості клею в результаті утворення тримірною гелю полімеру.

5.7. Ультразвукова деструкція

Значення цього виду деструктивного впливу особливо велике у зв'язку з розширенням застосування ультразвукових коливань для інтенсифікації технологічних процесів і контролю виробництва в легкій промисловості. Органи слуху людини здатні сприймати звукові хвилі з частотою коливань 20-20000 Гц за секунду. Вище цієї межі починається сфера надзвукових частот ультразвуку, або «невідчутного звуку».

Ультразвукові коливання широко застосовуються в сучасній техніці, виробляються спеціальними ультразвуковими генераторами, що базуються на пневматичному, п'єзоелектричному та інших принципах. Не розглядаючи складних схем ультразвукових генераторів, треба відзначити, що поширення ультразвукових коливань у твердих полімерах або їх розчинах викликає інтенсивне порушення молекулярних ланцюгів – деструкцію. На рис. 5.4 представлена крива процесу ультразвукової деструкції полістиролу, розчиненого в толуолі.

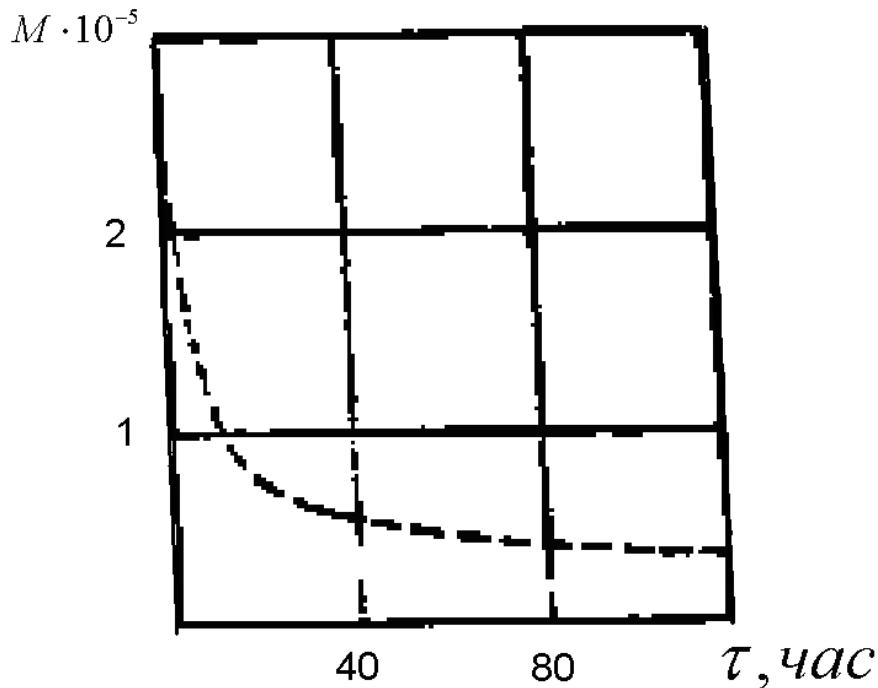


Рис.5.4. Ультразвукова деструкція полістиролу, розчиненого в толуолі при 70°C

При дії ультразвуку на розчинений полімер відбувається прогресуючий розпад ланцюгів, який супроводжується різким падінням молекулярної маси. Механізм дії ультразвуку не можна зводити тільки до чисто механічного впливу, наприклад впливу великих градієнтів швидкостей потоків розчинника, що обтікають молекулярний ланцюг полімеру в розчині та призводять до обриву ланцюга. Поряд із цим у масі розчинника виникають розриви, кавітаційні бульбашки, причому поверхня цих бульбашок несе електричний заряд.

Виникнення та зникнення кавітаційних бульбашок із зарядженою поверхнею забезпечує не тільки розрив довгих молекулярних ланцюгів, але і молекул низькомолекулярних речовин. В обох випадках дуже активні продукти розпаду, вільні радикали або іони за рахунок наступних перетворень призводять до глибоких хімічних змін речовин, які підлягають дії ультразвуку.

📄 Лабораторна робота № 1

Тема. Вивчення залежності в'язкості розчинів желатину від рН розчину.

Мета: вивчити вплив рН середовища на в'язкість розчинів поліелектролітів і визначити ізоелектричну точку.

Об'єкт дослідження: желатин.

Обладнання і посуд: віскозиметр Оствальда, циліндр, колби, рН-метр, ваги, піпетки.

Реактиви: стандартні буферні розчини, дистильована вода.

Хід виконання роботи

Вимірювання в'язкості методом капілярної віскозиметрії проводять за допомогою віскозиметра Оствальда. У ретельно вимитий віскозиметр Оствальда наливають певний об'єм води, занурюють віскозиметр до термостата, повільно засмоктують воду у верхню кульку вище мітки 1 (рис. 1).

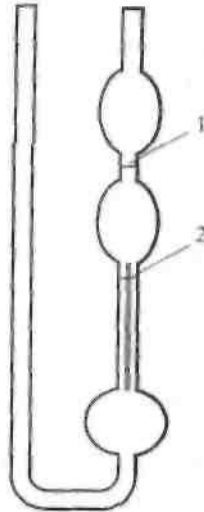


Рис. 1. Віскозиметр Оствальда

За секундоміром визначають час витікання рідини від мітки 1 до мітки 2. Визначення проводять не менше трьох разів. Потім 1 % розчин желатину змішують з буферним розчином у співвідношенні, вказаному викладачем. Промивають цим розчином віскозиметр і визначають час його витікання, як і для води. Аналогічна процедура виконується для всіх вказаних розчинів, причому спочатку проводять визначення для розчинів з меншим значенням рН. Потім розраховують відносну в'язкість η_r як відношення в'язкості η_s розчину, який досліджується, до в'язкості води η_0 .

$$\eta = A\rho\tau \quad (1)$$

Використовуючи для розрахунку в'язкості η_r та η_s рівняння (1) і припускаючи, що густина розбавлених розчинів близька до густини води, можна показати, що η_r дорівнює відношенню часу витікання розчину (τ_s) і води (τ_0), тобто:

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_0} = \frac{\tau_s}{\tau_0} \quad (2)$$

Проводять градуювання рН-метричної установки за допомогою стандартних буферних розчинів і будують залежність ЕРС — $f(\text{pH})$, потім визначають рН розчинів желатину, які досліджуються. Експериментальні й розрахункові величини заносять до таблиці. За отриманими даними будують графік залежності відносної в'язкості η_r , від рН і за графіком знаходять ізоелектричну точку.

№ розчину	$\tau_s, \text{с}$	η_r	Е, мВ	рН

Зробити висновок до роботи.

📖 Лабораторна робота № 2

Тема. Дослідження процесу набухання желатину.

Мета: дослідити кінетики набухання желатину, вивчити вплив рН середовища на швидкість процесу набухання желатину.

Хід виконання роботи

Дослідження процесу набухання проводять за допомогою приладів конструкції ЛДУ (Ленінградського державного університету), показаних на рис. 1, що являють собою скляну трубку зі шкалою, до якої припаяні два резервуари. Перед початком досліду кожен прилад ретельно миють хромовою сумішшю, промивають водою і сушать. Для градуювання кожного приладу в нього наливають такий об'єм води, щоб її рівень був на початку шкали при вертикальному положенні приладу. Потім піпеткою доливають певну кількість води і за зміною її рівня у трубці визначають ціну поділки шкали приладу в одиницях об'єму.

При визначенні ступеня набухання в один із приладів наливають досліджуваний розчин, відмічають початковий рівень рідини, h_0 у трубці, поміщають зважену пластинку желатину й повертають прилад так, щоб пластинка желатину була зануреною до розчинника. Через певні проміжки часу перевертають прилад у вертикальне положення і проводять визначення рівня рідини, h , у трубці приладу, який змінюється внаслідок набухання желатину, доки два сусідніх визначення не дадуть однакових результатів. Потім виймають пластинку желатину з розчину, знімають з неї краплі рідини за допомогою фільтрувального паперу і зважують на терезах.

Ступінь набухання (a_m) можна розрахувати за густиною рідини та її об'ємом, який був поглинутий желатином:

$$a_m = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{\rho V}{m_0}, \quad (1)$$

де m_0 та m — початкова маса желатину та його маса на момент часу τ .

Максимальний ступінь набухання ($a_{m,\max}$) розраховують за зміною маси желатину:

$$a_{m,\max} = \frac{m_{\max} - m_0}{m_0}, \quad (2)$$

де m_{\max} — маса желатину після набухання.

Швидкість процесу набухання описується кінетичним рівнянням першого порядку:

$$\frac{da_m}{d\tau} = k(a_{m,\max} - a_{m,\tau}), \quad (3)$$

де k — константа швидкості набухання. Інтегрування рівняння для швидкості набухання дає наступне рівняння:

$$\ln \frac{a_{m,\max}}{a_{m,\max} - a_{m,\tau}} = k\tau, \quad (4)$$

з якого випливає, що константу швидкості набухання можна знайти як тангенс кута нахилу лінійної залежності $\ln[a_{m,\max}/(a_{m,\max} - a_{m,\tau})]$ від часу τ .



Рис. 1 Прилад конструкції ЛДУ для вивчення процесу набухання об'ємним методом

Оскільки

$$a = \frac{\rho V}{m_0} = \frac{\rho s \Delta h}{m_0} = \text{const} \cdot \Delta h, \quad (5)$$

де s — площа поперечного перерізу трубки приладу; Δh — зміна стовпа рідини в трубці при набуханні; $\Delta h = h_0 - h$, то підставляючи a з рівняння (5) до рівняння (4); дістаємо рівняння (6), що використовують для розрахунку константи швидкості процесу набухання:

$$\ln \frac{h_{\max}}{h_{\max} - \Delta h} = k\tau, \quad (6)$$

де Δh_{\max} — зміна висоти рівня рідини в трубці після закінчення набухання.

Побудувавши графік залежності $\ln \frac{h_{\max}}{h_{\max} - \Delta h}$ від τ знаходять константу швидкості набухання як тангенс кута нахилу отриманої прямої.

Аналогічну процедуру виконують для всіх вказаних викладачем розчинів, будують залежність $a_{m,max}$ від рН розчину, роблять висновки про залежність перебігу процесу набухання від рН середовища.

Експериментальні й розрахункові величини заносять до таблиці.

рН	τ , мин.	h_0 , мм	h_τ , мм	Δh , мм	$\ln \frac{h_{max}}{h_{max} - \Delta h}$	$a_{m,max}$	k

Зробити висновок до роботи.

Лабораторна робота №3

Тема. *Визначення відносної молекулярної маси амінокислот за аміним нітрогеном.*

Мета: сформуванню вміння визначати сумарну кількість амінокислот у біологічних системах і білковому гідролізаті шляхом утворення мідного комплексу амінокислот, розраховувати відносну молекулярну масу амінокислоти за вмістом амінного нітрогену. Закріпити одержані в курсі аналітичної хімії вміння йодометричного титрування.

Хід виконання роботи

У мірну колбу (23 см³) вносять 2 см³ досліджуваного розчину амінокислоти ($\omega = 1\%$), додають 2 краплини тимолфталеїну й невеликими частинами розчин натрій гідроксиду ($C = 0,5$ моль/дм³) до блідо-блакитного забарвлення (рН розчину – 10,2). Потім додають у колбу суспензію купрум (II) фосфату. Суспензія спочатку розчиняється, бо купрум використовується на утворення в лужному середовищі розчинного комплексу амінокислоти синьо-фіолетового забарвлення розчину. Оскільки вміст амінокислоти в розчині невідомий, додають надлишок суспензії купрум (II) фосфату. Вміст колби доводять водою до риски, старанно перемішують перевертанням колби й відфільтровують надлишок купрум (II) фосфату крізь густий фільтр.

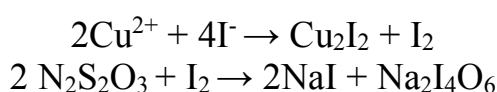
Фільтрат має бути абсолютно прозорим. Цього можна досягти багаторазовим фільтруванням. Із фільтрату піпеткою відбирають дві проби по 10 см³ у конічні колби на 50 см³ для титрування, підкислюють близько 0,4 см³ льодяної оцтової кислоти до зникнення синього забарвлення мідного комплексу, додають 6-8 см³ розчину КІ з $\omega = 10\%$ і йод, що виділився титрують розчином $N_2S_2O_3$ ($C(1/2) = 0,01$ моль/дм³). Індикатор крохмаль додають до розчину, коли більша частка йоду вже відтитрована і розчин набув солом'яно-жовтого забарвлення.

Проводять контрольне визначення, у якому замість розчину амінокислоти беруть воду. Об'єм розчину $N_2S_2O_3$, що витрачався на контрольний розчин, віднімається від його об'єму в досліді.

Хімізм процесу

При взаємодії солі амінокислоти із суспензією купрум (II) фосфату утворюється забарвлена в синій колір добре розчинна комплексна мідна сіль амінокислоти.

Фосфатна кислота зв'язується боратним буфером, і реакція відбувається до кінця. У фільтраті після відділення надлишок купрум (II) фосфату залишаються лише мідні солі амінокислот (за винятком цистину, мідна сіль якого не розчинна). Отже, за кількістю купруму, що ввійшов до складу комплексу, можна визначити вміст амінокислот. При додаванні до розчину мідного комплексу амінокислот концентрованої оцтової кислоти цей комплекс руйнується і розчині з'являються йони купруму (Cu^{2+}), вміст яких визначається йодометрією:



За рівнянням реакції 0,5 моль йоду, що вивільнилося відповідає 1 моль купруму, який у свою чергу еквівалентний 28 г амінного нітрогену. Титр робочого розчину $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ за речовиною, що визначається становитиме:

$$\frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{N(\text{амінний})} = 0,28 \text{ мг} / \text{см}^3$$

Усі дані зводять в єдину формулу:

$$m(N_{\text{амінного}}) = \frac{V_1 T V_3}{V_2},$$

де V_1 – об'єм розчину $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($C(1/2) = 0,01$ моль/дм³), витрачений на титрування, см³;

V_2 – аліквотний об'єм розчину комплексної мідної солі амінокислоти, см³;

V_3 – загальний об'єм розчину комплексної мідної солі амінокислоти, см³.

Для розрахунку молярної маси амінокислоти за амінным нітрогеном слід застосовувати співвідношення:

$$\begin{aligned} \frac{m(\text{амінокислоти})}{m(N_{\text{амінного}})} &= \frac{M(\text{амінокислоти})}{M(N_{\text{амінного}})} \\ M(\text{амінокислоти}) &= \frac{m(\text{амінокислоти}) \cdot M(N_{\text{амінного}})}{m(N_{\text{амінного}})}. \end{aligned}$$

Масу взятої для дослідження амінокислоти визначають за формулою:

$$m = V \cdot d \cdot \omega,$$

де m – маса амінокислоти, г; V – об'єм розчину амінокислоти, см³; d – густина розчину, г/см³; ω – масова частка амінокислоти в розчині.

В умовах даної роботи d можна прийняти за 1. Звідси:

$$M(\text{амінокислоти}) = \frac{V \cdot d \cdot M(N_{\text{амінного}}) \cdot V_2 \cdot \omega}{V_1 \cdot V_2 \cdot T}, \text{ г/моль}$$

Особливі умови: необхідно знати кількість атомів амінного нітрогену в молекулі амінокислоти, яка досліджується.

Зробити висновок до роботи.

Лабораторна робота №4-5

Тема. *Реакції осадження білків.*

Мета: провести реакції осадження білків методом висолювання, при нагріванні, при дії мінеральних і органічних кислот, осадження солями важких металів, фенолами, альдегідами, спиртом та ін.; з'ясувати механізми зворотного й незворотного осадження білків.

Хід виконання роботи

Висолювання білків. У водному розчині білкові молекули заряджені й гідратовані, що забезпечує стійкість білкових розчинів. При високій концентрації солей, йони яких теж гідратовані, відбувається руйнування водних оболонок білкових молекул у результаті конкуренції за воду йонів солей. Крім того, йони солей адсорбуються на поверхні білкової молекули, внаслідок чого зменшується заряд білкової молекули, частинки білка менше відштовхуються, злипаються, випадають в осад.

Амоній сульфат має різко виражену висолюючу здатність і осаджує білки в нейтральному середовищі, а ще краще у слабкокислому. Інші солі, наприклад натрій хлорид, осаджують білки лише при підкисленні розчину.

Для висолювання різних білків потрібна різна концентрація одних і тих самих солей. Отже, білки можна висолювати фракційно. Так, глобуліни випадають в осад при напівнасиченні розчину амоній сульфатом, а альбуміни осаджуються при повному насиченні.

Хід процесів висолювання білків. Наливають у пробірку 1,5-2,0 см³ розчину білка, додають рівний об'єм насиченого розчину амоній сульфату і струшують суміш. З'являється помутніння від утвореного осаду глобулінів. Слід звернути увагу на те, щоб розчин амоній сульфату був дійсно насичений, тобто на дні посудини з розчином має бути осад.

Мутну рідину фільтрують крізь складчастий фільтр. Частину прозорого фільтрату нагрівають до кипіння і спостерігають згортання альбумінів, що знаходилися у розчині. До іншої частини фільтрату додають при перемішуванні надлишок амоній сульфату у вигляді порошку до припинення його розчинення. З'являється помутніння, альбуміни випадають в осад.

Осадження білків солями лужних металів і амонію є оборотним процесом. При додаванні води білки знову розчиняються.

Згортання білків при нагріванні. У п'ять пробірок наливають по 2 см³ розчину білка.

1. Нагрівають вміст першої пробірки. Осад білка з'являється ще до того, як рідина закипить.

2. Додають до другої пробірки одну краплину розчину оцтової кислоти ($\omega = 1\%$) і нагрівають. Осад випадає швидше, внаслідок того що при підкисленні рН розчину наближається до ізоелектричної точки білка.

3. У третю пробірку додають близько 0,5 см³ розчину оцтової кислоти ($\omega = 10\%$) і нагрівають. Осад білка не утворюється навіть при кип'ятінні.

У даному випадку надлишок хлоридної кислоти зумовлює перезарядку молекул білка, молекули отримують позитивний заряд, взаємно відштовхуються, і осад не утворюється.

4. У четверту пробірку додають $0,5 \text{ см}^3$ розчину оцтової кислоти ($\omega = 10\%$), дещо насиченого розчину натрій хлориду й нагрівають. Утворюється осад білка.

5. У п'яту пробірку вносять близько $0,5 \text{ см}^3$ розчину натрій гідроксиду й нагрівають. Осад білка не утворюється навіть при кип'ятінні.

Причина полягає в тому, що досліджуваний білок кислий і молекули його мають негативний заряд (-), а $pI < 7,0$. Якщо рН середовища більше, ніж значення ізоелектричної точки білка, то білкові молекули матимуть негативний заряд (-). Отже, лужне середовище буде перешкоджати досягненню кислим білком ізоелектричного стану ($pH < 7,0$), і білок не випадатиме в осад.

Сильнокисле середовище теж стримуватиме досягнення білком ізоелектричного стану, особливо для основних білків, у яких $pI > 7,0$.

Білки як амфотерні електроліти дисоціюють як кислоти і основи. У лужному середовищі, особливо поблизу ізоелектричної точки, молекули білка являють собою біполярні іони.

У кислому середовищі зменшується дисоціація білка за карбоксильними групами, молекула отримує позитивний заряд і знаходиться в розчині навіть при кип'ятінні.

У лужному середовищі зменшується протонізація аміногруп білка, молекули отримують негативний заряд і залишається у розчині навіть при кип'ятінні.

Додавання до розчину білка нейтральних солей полегшує і прискорює згортання білків при кип'ятінні внаслідок дегідратації. Згортання білків при нагріванні відбувається внаслідок їх денатурації – порушення четвертинної, третинної, вторинної структури молекули – і є процесом практично незворотним.

Осадження білків концентрованими мінеральними кислотами. У три пробірки наливають по $1 - 2 \text{ см}^3$ концентрованої нітратної, сульфатної та хлоридної кислот. Потім, нахиливши кожну пробірку, по стінці доливають до неї з піпетки по $0,5 \text{ см}^3$ досліджуваного розчину білка так, щоб він не змішувався з кислотою. На межі двох рідин з'являється білий аморфний осад білка. При струшуванні осад, що утворився при дії хлоридної й сульфатної кислот розчиняється у їх надлишку. Розчинення осаду білка у надлишку хлоридної кислоти пояснюється тим, що відбувається перезарядка білкової молекули й перехід з ізоелектричного стану (при $pH < pI$) у стан з позитивним зарядом білкової молекули.

Збільшення осаду білка в надлишку нітратної кислоти відбувається внаслідок процесів нітрування ароматичних амінокислот білка та «зшивання» поліпептидних ланцюгів за рахунок продуктів реакції. У надлишку концентрованої сульфатної кислоти відбувається руйнування молекули білка до найпростіших низькомолекулярних сполук, які не дають осаду.

Осадження білків органічними кислотами. У дві пробірки наливають по $2-3 \text{ см}^3$ розчину білка і додають в одну з них декілька крапель розчину

трихлороцтової кислоти ($\omega = 5\%$), у іншу – декілька крапель розчину сульфосаліцилової кислоти ($\omega = 20\%$). В обох випадках випадають осадки білка.

Сульфосаліцилова і трихлороцтова кислоти є чутливими й специфічними реактивами на білок. Трихлороцтова кислота осаджує тільки білки й не осаджує продуктів розпаду білка й амінокислот, нею користуються для повного вилучення білків з біологічних рідин.

Осадження білків солями важких металів. У дві пробірки наливають по 1-2 см³ досліджуваного розчину білка і повільно, краплинами при струшуванні додають в одну з них розчин купрум сульфату, а в іншу – розчин плюмбум ацетату. Випадають пластівчасті осадки із сіллю купруму (блакитного кольору) та із сіллю плюмбуму (білого кольору).

Солі важких металів необоротно осаджують білки внаслідок «зшивання» поліпептидних ланцюгів багатовалентними атомами металів. Тому білки застосовують при отруєнні солями важких металів. Деякі з таких осадів (наприклад, із солями купруму (II), плюмбуму (II), цинку) розчиняються в надлишку солі внаслідок адсорбції йонів цих металів на поверхні білкових частинок, у результаті цього білкові частинки набувають заряду й переходять у розчин.

Розчинення осадів денатурованих білків у надлишку солі важких металів називається адсорбційною пептизацією. Такі явища вивчає колоїдна хімія.

Осадження білків фенолом і формальдегідом. У дві пробірки вносять по 1-2 см³ розчину білка, додають: у першу – рівний об'єм насиченого водного розчину фенолу, а в іншу – рівний об'єм розчину формальдегіду ($\omega = 40\%$). В обох пробірках випадає білий осад білка. Утворення осаду при дії на білок формальдегіду пояснюється взаємодією його з ароматичними амінокислотами білка з утворенням нерозчинних сполук на зразок фенол-формальдегідних смол.

Осадження білків спиртом. У пробірку наливають 1-1,5 см³ розчину білка і додають трохи кристалічного натрій хлориду. Доливають поступово 5-6 см³ етилового спирту. Випадає пластівчастий осад білка внаслідок дегідратації молекул при додаванні спирту.

Осадження білків натрій вольфраматом. До 3 см³ розчину білка додають 0,5 см³ розчину сульфатної кислоти ($C(1/2) = 0,66$ моль/дм³) і після перемішування - 0,5 см³ розчину натрій вольфрамату ($\omega = 10\%$). Випадає осад. Натрій вольфрамат дуже ефективно і часто застосовується для вилучення їх з біологічних рідин та екстрактів.

Зробити висновок до роботи.

Лабораторна робота №6

Тема. *Якісні реакції на амінокислоти та білки.*

Мета: сформувати вміння хімічного виявлення деяких вільних амінокислот і їх залишків у складі білків, виявлення пептидного зв'язку в білках і пептидах.

Хід виконання роботи

1. Біуретова реакція становить процес виникнення мідного комплексу, забарвленого в рожево-фіолетовий колір, при взаємодії пептидів і білків з купрум (II) гідроксидом у лужному середовищі. Ця реакція не є специфічною, бо подібний комплекс утворює не тільки пептиди й білки, а й біурет, який також має зв'язок.

Саме тому реакція отримала назву біуретової. Правильно було б сказати, що це реакція утворення пептидами й білками мідного комплексу – такого ж, як і з біуретом.

Хід роботи. До 1-2 см³ розведеного розчину білка додають подвійний об'єм розчину натрій гідроксиду ($\omega = 30\%$), добре перемішують і вносять за допомогою скляної палички декілька крапель розчину купрум (II) сульфату ($\omega = 1\%$). Знову ретельно перемішують. З'являється рожево-фіолетове забарвлення. Якщо було внесено велику кількість розчину купрум (II) сульфату, то надлишок купрум (II) гідроксиду, що при цьому утворився, маскуватиме рожево-фіолетове забарвлення мідного комплексу білка, весь розчин набуде синього кольору.

2. Нінгідрінова реакція – це реакція ароматичного трикетону нінгідрину з речовинами, що мають вільні аміногрупи. Амінокислоти, пептиди й білки мають такі вільні аміногрупи і при взаємодії з нінгідрином утворюють барвник Руемана синьо-фіолетового кольору. Як і біуретова, нінгідрінова реакція не є специфічною на амінокислоти, пептиди й білки. Будь-які речовини, що містять вільну аміногрупу, і навіть амоніак, дають позитивну реакцію. У нуклеїнових кислот також така сама реакція. Тому говорять про нінгідринпозитивні речовини.

Взаємодія нінгідрину з амінокислотою:

Хід роботи. До 2-3 см³ розведеного розчину білка додають розчин нінгідрину ($\omega = 1\%$) в ацетоні ($\omega = 95\%$). Перемішують і нагрівають на киплячій водяній бані при 70°C протягом 15-20 хвилин. Розвивається синьо-фіолетове забарвлення.

3. Ксантопротеїнова реакція – це реакція нітрування ароматичних амінокислот у складі пептидів і білків, у результаті якої утворюються нітропохідні жовтого кольору. Реакція не специфічна, бо нітропохідні вільних ароматичних вуглеводнів теж мають таке забарвлення.

Хід роботи. До 1-2 см³ розчину білка додають 5-6 крапель концентрованої нітратної кислоти до появи білого осаду або помутніння, нагрівають на киплячій водяній бані. При цьому осад і розчин забарвлюються у жовтий колір, осад потім майже повністю розчиняється.

Охолоджують суміш і, не перемішуючи, додають краплинами до кислого розчину надлишок концентрованого розчину амоніаку або лугу до лужної реакції середовища. Вміст забарвлюється в яскраво-оранжевий колір, що обумовлено виникненням у лужному середовищі хромофорної групи.

4. Реакція Адамкевича – це реакція на амінокислоту триптофан з гліоксалевою кислотою, у результаті якої відбувається конденсація двох

залишків триптофану з утворенням сполуки, що має довгий ланцюг спряжених подвійних зв'язків, який зумовлює виникнення червоно-фіолетового забарвлення.

Гліоксалева кислота за участю концентрованої сульфатної кислоти декарболізується:

Утворений формальдегід вступає в реакцію конденсації з двома залишками триптофану у складі білка:

Хід роботи. У пробірку вносять приблизно 0,5 см³ нерозведеного білка, додають 2 см³ льодяної оцтової кислоти, до якої внесено трохи гліоксалевої кислоти. Суміш нагрівають до розчинення осаду, який утворився. Охолоджують пробірку із сумішшю, а потім, нахиливши її, обережно по стінці доливають до 1 см³ концентрованої сульфатної кислоти так, щоб рідини не змішалися, а утворили два шари. На межі двох рідин з'являється червоно-фіолетове кільце.

5. *Реакція Паулі* – це реакція азосполучення п-сульфофенілдіазонійхлориду з ароматичними амінокислотами – як вільними, так і у складі пептидів і білків. Спочатку проводять на холоді діазотування сульфанілової кислоти, а потім реакцію азосполучення з ароматичними амінокислотами у складі білків. З'являється оранжево-червоне забарвлення в результаті утворення азобарвника.

Хід роботи. До 1 см³ розчину сульфанілової кислоти ($\omega = 1\%$) в розчині хлоридної кислоти ($\omega = 5\%$) додають 2 см³ розчину натрій нітрату (III, $\omega = 0,5\%$), ретельно перемішують і додають спочатку 2 см³ розведеного розчину білка, а потім (після перемішування вмісту пробірки) 6 см³ розчину натрій карбонату ($\omega = 10\%$), знову перемішують. З'являється вишнево-червоне забарвлення.

6. *Нітропрусидна реакція* – це реакція на амінокислоту цистеїн, що містить сульфгідрильну групу $-SH$. При взаємодії натрій нітропрусиду зі сполуками, що містять $-SH$ -групу або S^{2-} , з'являється пурпурове забарвлення. Ця реакція на білки також не специфічна.

Хід роботи. У пробірку вносять 1-2 см³ розведеного білка, додають рівний об'єм насиченого розчину амоній сульфату та 2-3 краплини розчину натрій нітропрусиду ($\omega = 5\%$). Потім вносять декілька крапель концентрованого розчину амоніаку.

Якщо в білку є цистеїн, то відбувається реакція, у результаті якої з'являється пурпурове забарвлення.

Загалом слід зазначити, що специфічних реакцій на білки немає, тому для ідентифікації білків застосовується декілька реакцій.

Лабораторна робота №7

Тема. **Визначення загального вмісту нітрогену по К'ельдалю (мікрометод).**

Мета: визначити загальний вміст нітрогену в харчовій сировині та продуктах по К'ельдалю (мікрометод).

Метод визначення загального вмісту нітрогену в біологічних об'єктах за К'ельдалем вважається одним з найточніших.

При визначенні загальної кількості нітрогену органічну речовину мінералізують кип'ятінням з концентрованою сірчаною кислотою. Амоніак, що звільняється, зв'язується сульфатною кислотою, при цьому утворюється амоній сульфат.

Додаванням концентрованого розчину натрій гідроксиду витісняють амоніак. Амоніак поглинається титрованим розчином сульфатної кислоти, який беруть в надлишку. Відгонку амоніаку прискорюють пропусканням водяної пари. Надлишок розчину сульфатної кислоти, що не прореагував, відтитровують натрій гідроксидом.

За різницею між об'ємами (см^3) розчину сульфатної кислоти, узятими для поглинання амоніаку і тим, що залишився в надлишку після закінчення реакції, визначають об'єм (см^3), витрачений для нейтралізації амоніаку. $1 \text{ см}^3 0,01 \text{ н}$ розчину сульфатної кислоти відповідає $0,000142 \text{ г}$ нітрогену.

Об'єкт дослідження: нітрогенвмісна речовина.

Обладнання і посуд: колби К'ельдаля місткістю $50\text{...}100 \text{ см}^3$, апарат для мікровизначення нітрогену.

Реактиви: сульфатна кислота концентрована, пергідроль, купрум (II) сульфат, калій сульфат, натрій гідроксид ($\omega = 33 \%$), для звільнення від амоніаку рекомендується нагріти розчин до кипіння, кип'ятити протягом 1-2 хв, потім охолодити, натрій гідроксид, $0,01 \text{ н}$, метиловий червоний, реактив Несслера, дистильована вода.

Хід виконання роботи

Досліджуваний продукт ретельно подрібнюють. У пробірку з термостійкого скла (діаметром 15 мм) вносять $0,03\text{--}0,08 \text{ г}$ зваженого подрібненого продукту, додають 2 см^3 концентрованої сульфатної кислоти і 1-2 краплі пергідролі. Як каталізатор використовують суміш купрум (II) сульфату й калій сульфату (1 : 3). Тримаючи пробірку від себе під кутом 45° (за допомогою утримувача), нагрівають її на слабкому вогні. Протягом 2-3 хвилин звичайно відбувається знебарвлення рідини. При подальшому нагріванні безбарвна та прозора рідина не повинна пожовтіти. Якщо ж вона набуває жовтого забарвлення, то це свідчить про неповне спалювання органічних речовин. У цьому випадку вміст пробірки охолоджують, додають ще 1-2 краплі пергідролі і знову нагрівають на повільному вогні. Всього витрачають не більше 4-5 крапель пергідролі.

При мінералізації органічних речовин уникають бурхливого кипіння рідини.

Після того, як всі органічні речовини окислилися, про що свідчить стійке знебарвлення рідини, вміст пробірки кількісно переносять у мірну колбу на

100см³, охолоджують і обережно (по стінці!) додають 15 см³ дистильованої води (попередньо перевіреної за допомогою реактиву Несслера на відсутність аміаку), 2 краплі розчину метилового червоного та приєднують до апарата для мікрОВизначення нітрогену.

Апарат для мікрОВизначення нітрогену складається з пароутворювача (1), запобіжної судини (3), колби К'ельдаля (5), краплепоглинача (11), холодильника (10) і приймача - конічної колби (12). Пароутворювачем є звичайна плоскодонна колба, в яку наливають дистильовану воду, що підкислена сірчаною або фосфорною кислотою. Колбу-пароутворювач забезпечують запобіжною скляною трубкою (2), яка доходить до дна. Для рівномірного кипіння на дно колби кладуть декілька шматочків пемзи або скляних капілярів.

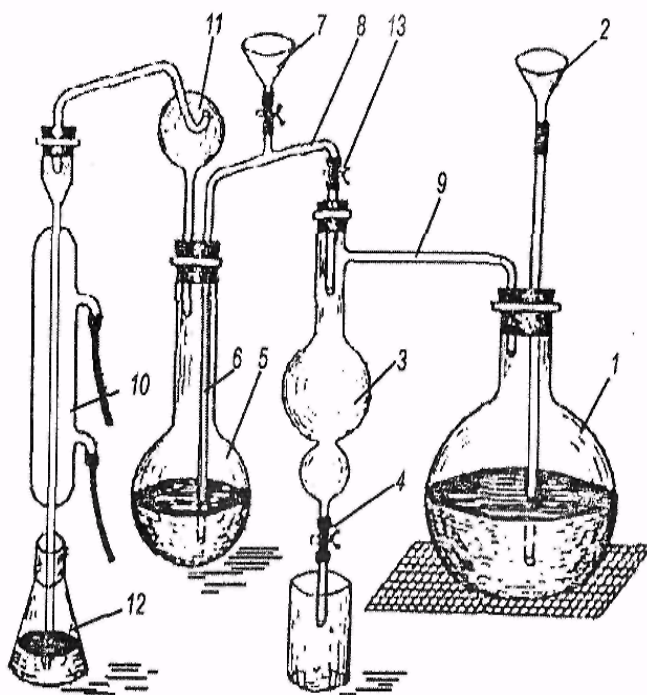


Рис. 1. Апарат для мікрОВизначення нітрогену (за К. П. Петровим)

Оптичну густину фільтрату кожної проби досліджують на фотоелектроколориметрі. Як стандартний розчин використовують лимоннокислий розчин барвника оранж Ж, розведений дистильованою водою у співвідношенні 25 : 20.

У приймальну колбу (12) піпеткою вносять 20 см³ 0,01 н розчину сульфатної кислоти. Колбу встановлюють так, щоб форштос був занурений в кислоту на 2-3 мм (щоб уникнути втрат аміаку).

У колбу К'ельдаля через лійку (7) наливають 33 % розчин натрій гідроксиду (з розрахунку 5-6 см³ розчину лугу на 1 см³ концентрованої сульфатної кислоти, узятій для спалювання) до зміни забарвлення індикатора на жовте, після чого негайно ж закривають затискач на лійці (7). Відкривають затискач під номером 13 (одночасно закриваючи затискач під номером 4 на запобіжній судині), і починають пропускати пару. Відгонку амоніаку

продовжують протягом 10-15 хвилин. В останні хвилини відгонки кінець-форштоса виймають з розчину кислоти (щоб уникнути засмокування рідини). Закінчивши відгонку, змивають форштос 2-3 см³ дистильованою водою, приєднуючи змив до розчину, що міститься в приймачі, у який додають 2-3 краплі розчину метилового червоного і відтитровують надлишок кислоти 0,01 н розчином натрій гідроксиду до появи жовтого забарвлення.

Загальний процентний вміст нітрогену в досліджуваному матеріалі X_1 розраховують за формулою:

$$X_1 = \frac{A \cdot 0,000142 \cdot 100}{H},$$

де А - кількість 0,01 н розчину сульфатної кислоти, що зв'язалася з амоніаком (см³); Н - наважка продукту (г).

Зробити висновок до роботи.

Лабораторна робота № 8

Тема. *Спектрофотометричний метод визначення білка в харчовій сировині.*

Мета: визначити вміст білка в харчовій продукції методом спектрофотометрії.

Із амінокислот, що входять до складу білків, лише триптофан, тирозин і меншою мірою фенілаланін володіють помітним поглинанням в ультрафіолетовій ділянці спектра. Оптична густина розчинів білків, що містять ці амінокислоти, при 280 нм прямо пропорційна їх концентрації в розчині. Оскільки більшість білків містять залишки тирозину, вимірювання поглинання при 280 нм за допомогою спектрофотометра є швидким і зручним способом визначення вмісту білка в розчині.

Цей метод дає хороші результати з гетерогенною сумішшю білків, а також з препаратами індивідуальних білків, молярна абсорбція яких (коефіцієнт оптичної густини) може бути точно виміряна або обчислена, виходячи з амінокислотного складу. Коефіцієнт оптичної густини даного білка залежить від вмісту в ньому триптофану, тирозину, фенілаланіну.

Об'єкт дослідження: розчин білка.

Обладнання і посуд: штатив з пробірками, мірні піпетки, спектрофотометр.

Хід виконання роботи

1. Безбарвний, абсолютно прозорий розчин білка поміщають в кювету спектрофотометра з товщиною шару 1 см і визначають його оптичну густина при довжині хвилі 280 нм.

Концентрацію білка розраховують, виходячи з відомого коефіцієнта оптичної густини, або визначають за допомогою заздалегідь побудованої калібрувальної кривої.

2. Якщо коефіцієнт невідомий, можна скористатися номограмою Адамса (рис. 1).

На номограмі на шкалах 2 і 3 подано значення оптичної густини розчинів білка відповідно при 280 і 260 нм, а на шкалі 1 - концентрація білка (в мг/см³).

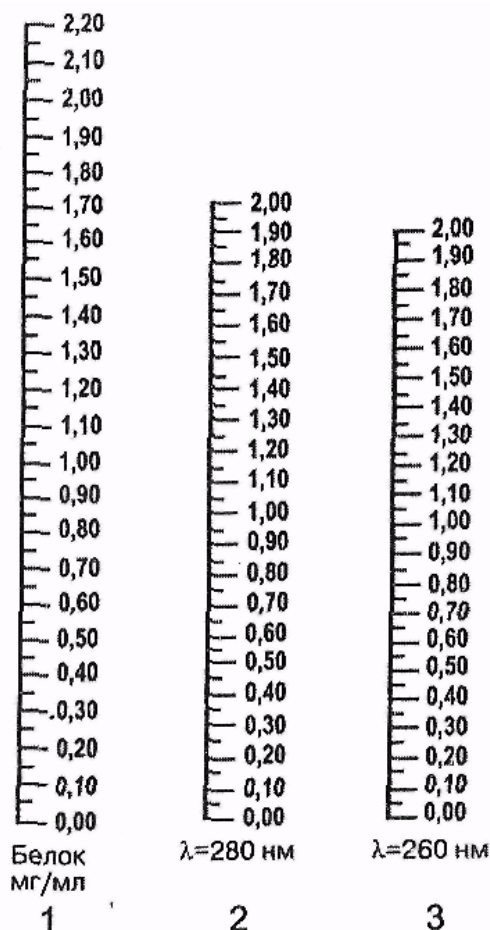


Рис. 1. Номограма для визначення концентрації білка

Визначають оптичну густину досліджуваного розчину білка при 280 і 260 нм. Через відповідні точки на шкалах 2 і 3 проводять уявну пряму. Точка її перетину зі шкалою 1 дає концентрацію білка в досліджуваному розчині.

Використання номограми Адамса зручне ще й тому, що при цьому враховується забруднення розчину білка нуклеїновими кислотами, які мають максимум поглинання при 260 нм.

Зробити висновок до роботи.

Лабораторна робота № 9

Тема. *Визначення концентрації лактози та білка в молоці.*

Мета: визначити кількісний вміст лактози та білка в молоці титриметричним методом.

Об'єкт дослідження: молоко.

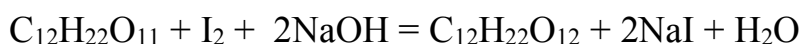
Обладнання і посуд: піпетки, колби мірні місткістю 50 см³, колби конічні з притертим корком місткістю 100 см³, лійки скляні, бюретки, крапельниці, складчасті паперові фільтри.

Реактиви: розчин сульфату міді 7%, розчин гідроксиду натрію 2%, розчин фториду натрію 5 %, розчин йоду 0,005 моль/л, розчин соляної кислоти 5 %, розчин тіосульфату натрію 0,005 моль/л, розчин крохмалю 1 %.

Хід виконання роботи

1. Лактоза молока

В основі методу лежить здатність альдегідної групи лактози в лужному середовищі окислюватися молекулярним йодом:



Надлишкову кількість йоду, що не вступила в реакцію, визначають титруванням тіосульфатом натрію, використовуючи як індикатор крохмаль.

У дві мірні колби вносять по 5 см³ розчину міді сульфату, по 5 см³ розчину натрію гідроксиду і по 2,5 см³ розчину фториду натрію. В одну з них (проба) додають 5 см³ молока, в іншу (контроль) - 5 см³ дистильованої води, перемішують і доводять дистильованою водою до об'єму 50 см³, через 30 хв фільтрують. Потім у конічні колби переносять по 20 см³ фільтрату проби й контролю, вливають по 20 см³ розчину йоду і, безперервно перемішуючи, по 10 см³ розчину гідроксиду натрію. Ретельно закривають.

Через 20 хв до вмісту колб додають по 10 см³ розчину соляної кислоти, по 3 краплі розчину крохмалю і титрують розчином тіосульфату натрію до зникнення забарвлення, що утворилося при додаванні крохмалю.

Масову концентрацію лактози в молоці (мг/ см³) розраховують за формулою:

$$C = (B - A) \cdot f \cdot Q \cdot V_0 / V_1 \cdot V_2 ,$$

де А і В - об'єм розчину тіосульфату натрію, витрачений на титрування проби і контролю; f - коефіцієнт поправки на титр 0,05 моль/дм³ розчину тіосульфату натрію; Q - маса лактози (18,01 міліграм), еквівалентна 1 мл 0,05 міль/дм³ розчину тіосульфату натрію; V₀ - загальний об'єм проби; V₁ і V₂, - об'єми фільтрату і молока відповідно, узяті для досліджень.

2. Білки молока

Визначення масової частки білка методом формального титрування.

Підготовка до аналізу. Розчин кобальт (II) сульфату (2,5%-ий) готують наступним чином: 2,5 г кобальт (II) сульфату вносять у мірну колбу місткістю

100 см³ і доводять до мітки дистильованою водою. Термін зберігання розчину кобальт (II) сульфату 6 місяців.

Формалін нейтралізують 1Н розчином натрій гідроксиду при наявності 0,25 см³ 1%-ого спиртового розчину фенолфталеїну до слабо-рожевого забарвлення. Розчин готують перед початком аналізу.

Проведення аналізу. У хімічну склянку діаметром 55-56 мм відміряють піпеткою 2 см³ молока, 0,25 см³ 2% розчину фенолфталеїну та титрують 0,1н розчином гідроксиду натрію до появи слабо-рожевого забарвлення, відповідного контрольному еталону. Потім вносять 4 см³ нейтралізованого 36-40%-ого формаліну і вдруге титрують до такого ж забарвлення, як і при першому титруванні.

Роблять обов'язково не менше трьох паралельних визначень. Допускається розбіжність при титруванні між двома паралельними визначеннями не більше ніж 0,05 см³ лугу.

Для приготування контрольного еталону забарвлення у склянку відміряють 20 см³ молока та 0,5 см³ 2,5% розчину кобальт (II) сульфату.

Обробка результатів. Масову частку білка в молоці (X) у відсотках розраховують за формулою:

$$X=0,959 \cdot A$$

де А – кількість 0,1Н розчину гідроксиду натрію, використаного на титрування в присутності формаліну, см³; 0,959 – коефіцієнт перерахунку.

Зробити висновок до роботи.

Лабораторна робота № 10

Тема. *Визначення вмісту вуглеводів методом тонкошарової хроматографії.*

Мета: визначити кількісний вміст вуглеводів методом тонкошарової хроматографії.

При проведенні хроматографічного розділення вуглеводів методом тонкошарової хроматографії пластинку з тонким шаром пористого носія (наприклад, пластинку Silufol), на яку нанесені розчини вуглеводів, поміщають у розчинник, який, просуваючись за рахунок капілярних сил, переміщує вуглевод. По завершенню хроматографії проводять обробку пластинки, що дозволяє виявити плями вуглеводу, і розрахунковим методом визначають масу вуглеводу в досліджуваному розчині.

Матеріали і реактиви: пластинки Silufol або Silufol-UV, досліджуваний і стандартний (10 мкг у пробі) розчини вуглеводу (глюкоза, галактоза, фруктоза, сахарози, мальтоза), розчинник - суміш бутанол-ацетон-вода (4:5:1), у разі використання пластинок Silufol нафторезорциновий, реактив (свіжоприготовлена суміш рівних об'ємів 20 % водного розчину трихлороцтової кислоти і 0,2% спиртового розчину нафторезорцину).

Обладнання і посуд: мікропіпетки, пульверизатор у разі використання пластинок Silufol або джерело ультрафіолетового світла у разі використання пластинок Silufol-UV, хроматографічна камера, лінійка, простий олівець, планіметр, сушильна шафа.

Хід виконання роботи

На пластинці на відстані 2 см від нижнього краю (лінія старту) акуратно намічають олівцем три точки нанесення розчинів вуглеводів. За допомогою мікропіпетки в намічених місцях наносять рівні об'єми досліджуваного розчину вуглеводу (5- 20 мкг у пробі), розбавленого досліджуваного розчину вуглеводу і стандартного розчину вуглеводу так, щоб одержати плями одного діаметра.

Після висушування плям пластинку поміщають у хроматографічну камеру, на дні якої знаходиться розчинник - суміш бутанол-ацетон-вода (4:5:1). Висота шару розчинника - 1 см. Хроматографію проводять до проходження розчинником 10 см від лінії старту. Після цього хроматограму висушують і проявляють. При використуванні пластинок Silufol хроматограму обробляють з пульверизатора розчином нафторезорцину й сушать у сушильній шафі протягом 5-10 хв при температурі 90-100° С для прояву плям вуглеводу. Плями глюкози і галактози мають синьо-фіолетовий колір, фруктози - червоно-чорний, сахарози і мальтози - червоний, лактози - червоно-фіолетовий, рамнози - зелений, ксилози - світло-сірий, манози - світло-синій, арабінози - синьо-зелений.

У разі використання пластинок Silufol-UV плями вуглеводу виявляють під ультрафіолетовим світлом.

За допомогою планіметра визначають площу плям. Маса вуглеводу в пробі досліджуваного розчину (мкг) розраховують за формулою:

$$\lg M = \lg M_{\text{ст}} + \left(\frac{V\bar{S} - V\bar{S}_{\text{ст}}}{V\bar{S}_p - V\bar{S}} \right) \lg P,$$

де $M_{\text{ст}}$ - маса вуглеводу в пробі стандартного розчину; $S_{\text{ст}}$, S , S_p - площі плями стандарту, досліджуваного розчину і розбавленого досліджуваного розчину; P - фактор розведення.

Зробити висновок до роботи.

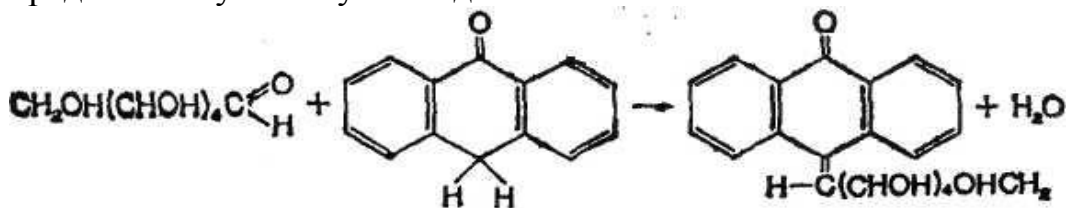
Лабораторна робота №11

Тема. *Кількісне визначення глюкози за допомогою антронового реактиву.*

Мета: визначити вміст глюкози за допомогою антронового реактиву.

Гексози дегідратуються у присутності концентрованої сірчаної кислоти при нагріванні, утворюють похідні фурфуролу, які при взаємодії з антроном

перетворюються на сполуки, забарвлені в синій колір. Реакцію для глюкози можна представити у такому вигляді:



Визначаючи інтенсивність забарвлення на фотоелектроколориметрі стандартного і досліджуваного розчинів після проведення реакції, можна розрахувати вміст гексози в останньому.

Об'єкт дослідження: досліджуваний розчин глюкози (3- 30 мкг/см³).

Обладнання і посуд: пробірки, скляні палички, водяна баня, піпетки, бюретки, штатив для пробірок, термометр лабораторний, фотоелектроколориметр, годинник, посуд для льоду.

Реактиви: стандартний розчин глюкози (20 мкг/ см³), антроновий реактив (0,2 г антрону, розчиненого в 100 см³ 95% розчину сульфатної кислоти), лід.

Хід виконання роботи

В одну з пробірок поміщають 2,5 см³ досліджуваного розчину глюкози, в іншу - 2,5 см³ стандартного розчину глюкози, а в третю - 2,5 см³ дистильованої води. Вміст пробірок охолоджують, ставлячи їх на лід. Потім у кожен пробірку вносять по 5 см³ свіжоприготовленого антронового реактиву, кип'ятять на водяній бані протягом 10 хв і знову охолоджують, опускаючи у воду (t 0-4 °С). Одержані розчини синього кольору в першій і другій пробірках колориметрують проти розчину реактиву (вміст третьої пробірки).

Масову концентрацію (мкг/ см³) розраховують за формулою:

$$C = C_0 \cdot E_1 / (E_2 \cdot V) ,$$

де E_1 і E_2 - екстинкція досліджуваного і стандартного розчинів; C - масова концентрація глюкози в стандартному розчині; V - об'єм досліджуваної проби.

Цей метод може бути використаний для визначення масової концентрації глікогену. Проводять реакцію гідролізу, і концентрацію глюкози в досліджуваній пробі з глікогеном розраховують так само, як і у випадку глюкози, але для визначення масової концентрації глікогену одержане значення для глюкози необхідно помножити на 0,9 (молекулярна маса залишку глюкози в глікогені - 162,1; а глюкози- 180,1; таким чином, 162,1 : 180,1 = 0,8999 = 0,9).

Зробити висновок до роботи.

Лабораторна робота №12

Тема. **Кількісне визначення фруктози.**

Мета: визначити масову концентрацію фруктози.

Визначення фруктози ґрунтується на реакції Селіванова. Швидкість утворення оксиметилфурфуролу в реакції фруктози з соляною кислотою при нагріванні у багато разів більша, ніж для альдогексоз, що зумовлює специфічність реакції Селіванова для фруктози.

Величину екстинкції розчину, що містить продукт конденсації утвореного з фруктози оксиметилфурфуролу з резорцином, визначають колориметрично. Для кількісного визначення вмісту фруктози готують стандартний розчин фруктози (контроль).

Об'єкт дослідження: розчин фруктози (10- 100 мг/ см³).

Обладнання і посуд: пробірки, фотоелектроколориметр, водяна баня, піпетки, бюретки, штатив для пробірок, термометр лабораторний, годинник, пробірки з пришліфованим повітряним зворотним холодильником.

Реактиви: стандартний розчин фруктози (25 мг/ см³), 0,1% розчин резорцину в 96 % етиловому спирті, 30% розчин хлоридної кислоти.

Хід виконання роботи

В одну пробірку з пришліфованим зворотним холодильником вносять 2см³ досліджуваного розчину фруктози (проба), в іншу - 2 см³ стандартного розчину фруктози (контроль). Потім в обидві пробірки додають по 2 см³ розчину резорцину і по 6 см³ розчину хлоридної кислоти. Вміст пробірок перемішують і нагрівають на водяній бані протягом 8 хв при температурі 80°С. Після нагрівання розчини охолоджують і колориметрують при 490 нм. Екстинкцію вимірюють, використовуючи реактиви, замінюючи 2 см³ розчину фруктози 2 см³ дистильованої води.

Масову концентрацію фруктози в досліджуваній пробі (мкг/ см³) обчислюють за формулою:

$$C = Q \cdot E_1/E_0 ,$$

де E_1 і E_0 - екстинкція досліджуваного і стандартного розчинів відповідно; Q - коефіцієнт, який є відношенням масової концентрації в стандартній пробі до об'єму проби.

Цим методом можна визначити також масову концентрацію фосфорних ефірів фруктози - фруктозо-1,6-дифосфату і фруктозо-6-фосфату.

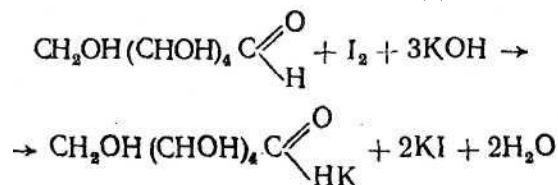
Зробити висновок до роботи.

Лабораторна робота №13

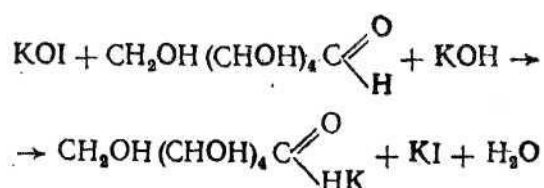
Тема. **Визначення глюкози в присутності фруктози.**

Мета: визначити масову концентрацію глюкози в присутності фруктози.

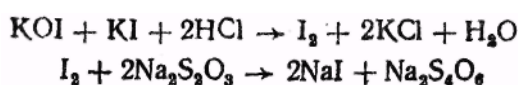
В основі цього методу лежить здатність молекулярного йоду в лужному середовищі окислювати тільки альдегідоспирти, не впливаючи на кетоспирти. Рівняння реакції для глюкози має такий вигляд



Це рівняння є результатом двох реакцій



При внесенні надлишку йоду йод, що не прореагував, можна визначити в кислому середовищі титруванням натрій тіосульфатом (індикатор - розчин крохмалю). Ця реакція протікає в дві стадії



Обладнання і посуд: скляні палички, колби конічні місткістю 50 см³, піпетки, крапельниці, бюретка, годинник.

Реактиви: розчин тіосульфату натрію 0,05 моль/дм³, розчин йоду 0,05 моль/ дм³, розчин гідроксиду калію 0,5 моль/ дм³, 10 % розчин соляної кислоти, розчин крохмалю 1 %, розчин гідролізату сахарози, що містить до 100 см³ глюкози або інвертний цукор (5 г цукру розчиняють у 50 см³ хлоридної кислоти й кип'ячать на водяній бані протягом 30 хв, після охолодження розчин нейтралізують, додаючи 1 см³ 1 моль/ дм³ розчину гідроксиду калію і розбавляють до об'єму 500 см³)

Хід виконання роботи

У дві колби вносять по 50 см³ розчину йоду. В одну з них (проба) додають 10 см³ досліджуваного розчину (гідролізат сахарози або інвертний цукор), а в іншу (контроль) - 10 см³ дистильованої води. Потім додають краплями, перемішуючи, по 10 см³ розчину гідроксиду калію і залишають стояти при кімнатній температурі протягом 15 хв. Після закінчення цього часу в обидві колби додають по 10 см³ розчину соляної кислоти і 2-3 краплі розчину

крохмалю. Вміст колб титрують розчином тіосульфату натрію до зникнення синього забарвлення, що з'явилося після додавання крохмалю.

Масову концентрацію глюкози в досліджуваній суміші (мг/см³) розраховують за формулою:

$$C = (B - A) \cdot f \cdot Q \cdot V_0 / V_1,$$

де А і В - об'єм розчину тіосульфату натрію, який необхідний для титрування проби і контролю відповідно; f - коефіцієнт поправки на титр 0,05 моль/ дм³ розчину тіосульфату; Q - маса глюкози (9 міліграм), еквівалентна 1 см³ 0,05 моль/ дм³ розчину тіосульфату натрію; V₀ - загальний об'єм проби; V₁ - об'єм досліджуваної суміші, узятій для аналізу.

Зробити висновок до роботи.

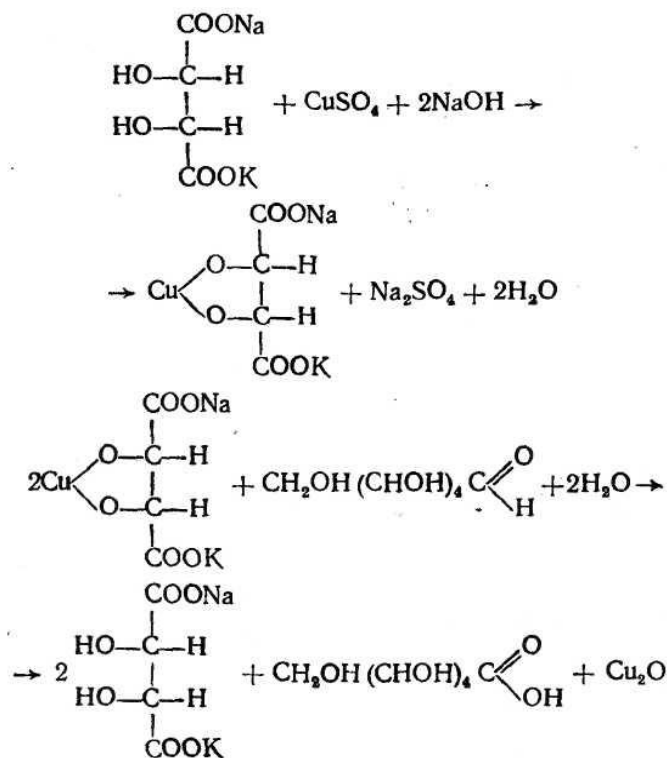
📖 Лабораторна робота №14

Тема. Визначення глюкози за допомогою реакції відновлення оксиду купруму до геміоксиду.

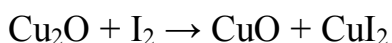
Мета: визначити масову концентрацію глюкози за допомогою реакції відновлення оксиду купруму до геміоксиду.

В основі методу лежить реакція Троммера - здатність солей купрум (II) в певних умовах кількісно окислювати глюкозу.

У реакції Троммера відбувається утворення як альдонових кислот, так і купрум (II) гідроксиду, що вказує на відсутність кількісного зв'язку між глюкозою і геміоксидом купруму. Проте якщо до реакційної суміші додають сегнетову сіль, то утворюється комплекс, у якому мідь реагує з глюкозою в стехіометричному співвідношенні

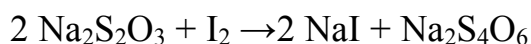


Кількість купрум (I) оксиду (Cu_2O), еквівалентну окисненій глюкозі, визначають йодометричним методом:



Ця реакція у присутності солей щавлевої або винної кислот протікає практично до кінця.

Кількість йоду в надлишку, яка не прореагувала з геміоксидом купруму, можна визначити титруванням тіосульфатом натрію (індикатор - розчин крохмалю):



Реактиви: 1. Досліджуваний розчин глюкози (1 - 4 мг/ см³), реактив Фелінга I, реактив Фелінга II, насичений розчин щавлевої кислоти, 0,05 моль/л розчин йоду, 0,05 моль/ дм³ розчин тіосульфату натрію, 1 % розчин крохмалю.

Хід виконання роботи

У дві колби поміщають по 5 см³ реактиву Фелінга I і II. В одну з колб (проба) додають 10 см³ досліджуваного розчину глюкози, а в іншу (контроль) - 10 см³ дистильованої води. Вміст обох колб нагрівають до кипіння, кип'ятять протягом 5 хв, а потім охолоджують. Після цього в обидві колби наливають по 10 см³ насиченого розчину щавлевої кислоти, по 10 см³ розчину йоду і після перемішування відстоюють протягом 5 хв. Після закінчення цього часу в колби вносять по 5 крапель розчину крохмалю і титрують розчином тіосульфату до зникнення забарвлення, що утворилося після додавання крохмалю.

Масову концентрацію глюкози в досліджуваному розчині (мг/ см³) розраховують за формулою:

$$C = (B - A) \cdot f \cdot Q \cdot V_0/V_1,$$

де A і B - об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування проби й контроль відповідно;

f - коефіцієнт поправки на титр 0,05 моль/ дм³ розчину тіосульфату натрію;

Q - маса глюкози (3,52 мг), еквівалентна 1 мл 0,05 моль/ дм³ розчину тіосульфату натрію;

V₀ - загальний об'єм проби;

V₁ - об'єм досліджуваного розчину, узятого до аналізу.

Зробити висновок до роботи.

Лабораторна робота № 15

Тема. **Визначення кількості сирової клейковини у пшениці.**

Мета: визначити кількість та якість клейковини у пшениці.

Вміст клейковини виражають у масових частках (%) до узятої наважки розмеленого зерна. Розрізняють клейковину сирю (маса клейковини з поглинутою водою) і суху (після висушування).

У залежності від вмісту клейковини в зерні прийнята наступна класифікація пшениці:

Категорія	Вміст сирої клейковини в зерні, %
Високий вміст клейковини	Більше 30
Середній вміст клейковини	26 – 29,9
Вміст клейковини нижчий за середній	20 – 25,9
Низький вміст клейковини	Нижче 20

Зерно сильної пшениці повинно містити сирої клейковини не менше ніж 28%, за якістю не нижче I групи. Якість сирої клейковини характеризується пружними властивостями. Стандартом непередбачено, але в практиці іноді визначають водопоглинальну здатність клейковини, її колір (світла, сіра, темна).

Метод визначення вмісту клейковини ґрунтується на нерозчинності білків клейковини зерна пшениці (гліадину і глютеніну) у воді.

Об'єкт дослідження: зерно.

Обладнання і посуд: лабораторний млин, фарфорова чашка з товкачем, капронове або шовкове сито.

Хід виконання роботи

Розмолоте зерно (шрот) ретельно перемішують і виділяють наважку масою 25 г або більшу з таким розрахунком, щоб забезпечити вихід сирої клейковини не менше ніж 4 г. Шрот поміщають у фарфорову ступку або чашку і заливають водою. Об'єм води для замісу у залежності від маси наважки повинен бути таким:

Маса зразка, г	Об'єм води, см ³
25	14,0
30	17,0
35	20,0
40	22,0

Після цього товкачем або шпателем замішують тісто, поки воно не стане однорідним. Частинки, що пристали до товкача або ступки, приєднують до шматка тіста й добре переминають руками.

Сформоване в кульку тісто поміщають у чашку й прикривають склом (або іншою чашкою) на 20 хв для того, щоб частинки розмолотого зерна просочилися водою і білки, створюючи клейковину, набубнявіли. Потім відмивають клейковину під слабким струменем водопровідної води над густим шовковим або капроновим ситом, злегка розминаючи тісто пальцями. Спочатку відмивання ведуть обережно, не допускаючи, щоб разом з крохмалем і

оболонками відривалися шматочки клейковини, після видалення крохмалю і оболонок – енергійніше. Випадкові шматочки клейковини, що відірвалися, збирають і приєднують до загальної маси клейковини. Тісто у воді розминають руками. Закінчення відмивання встановлюють, коли оболонки будуть повністю видалені, до цього часу вода, що стікає при віджиманні клейковини, стає майже прозорою. Якщо клейковина не відмивається, в результатах аналізу записують: що «не відмивається». Закінчивши відмивання клейковини, її віджимають між долонями, які час від часу досуха витирають рушником.

При цьому клейковину кілька разів вивертають пальцями, кожного разу витираючи долоні рушником. Так роблять доти, доки клейковина не стане злегка прилипати до рук.

Віджату клейковину зважують, ще раз промивають протягом 2...3 хв, знову віджимають і знову зважують. Відмивання клейковини вважають закінченим при різниці в масі між двома зважуваннями не більше ніж 0,1 г. Сирю клейковину виражають у масових частках (%) до наважки подрібненого зерна (шроту).

Розбіжності у визначенні кількості сирої клейковини при контрольних і арбітражних аналізах допускаються не більш як $\pm 2\%$.

Для замісу тесту, відмивання і визначення якості клейковини використовують звичайну водопровідну воду, температура якої повинна бути $18 \pm 2^\circ\text{C}$.

Зробити висновок до роботи.

Лабораторна робота № 16

Тема. *Визначення якості сирої клейковини.*

Мета: визначити кількість та якість клейковини у пшениці.

Об'єкт дослідження: клейковина.

Обладнання і посуд: прилад ІДК -1.

Хід виконання роботи

З відмитої клейковини відбирають наважку масою 4 г, обминають її 3-4 рази пальцями, після чого формують кульку і поміщають її на 15 хв в посудину з водою, температура якої повинна становити $18 \pm 5^\circ\text{C}$. Якщо клейковина після відмивання стає губчатою легкою масою, що рветься, і не формує кульку, то її відносять до III групи без визначення якості на приладі.

При недостатній масі клейковина (менше 4 г) збільшує наважку муки й заново відмиває клейковину.

Після 15-хвилинного перебування у воді кульку клейковини поміщають у центр столика приладу й натискають кнопку включення реле часу «Пуск», яку тримають в натиснутому стані 1-2 с. Пуансон вільно опускається на клейковину і здійснює її стиснення.

Через 30 с переміщення пуансона автоматично припиняється і загоряється лампочка «Робота». На шкалі приладу стрілка показує величину пружності і випробовуваного зразка клейковини в умовних одиницях шкали.

Покази приладу записують з точністю до однієї поділки шкали (5 умовних одиниць), після чого включається гальмівний механізм, і вантаж повертається в початкове крайнє верхнє положення. Зразок клейковини знімають із столика приладу, який протирають, як і пуансон, сухою тканиною для того, щоб видалити вологу й залишки клейковини.

Прилад ІДК-1 рекомендується протягом усього робочого дня тримати включеним.

При паралельних контрольних і арбітражних аналізах допускається відхилення 5 умовних одиниць приладу (одна поділка шкали).

Характеристику клейковини за якістю дають відповідно до таблиці:

Покази приладу ІДК – 1 (в ум. одиницях)	Група якості	Характеристика клейковини
від 0 до 15	III	Незадовільна клейковина
від 20 до 40	II	Задовільна клейковина
від 45 до 75	I	Хороша - гарна
від 80 до 100	II	Задовільна клейковина
від 105 до 120	III	Незадовільна клейковина

Зробити висновок до роботи.

☞ Приклади розв'язування задач

1. Розрахуйте товщину гідратних оболонок частинок золю CO_2O_3 з масовою часткою $\omega = 10,5\%$, якщо в'язкість золю дорівнює $1,15 \cdot 10^{-3}$ Па \cdot с. Прийняти, що густина дисперсної фази золю становить $3,5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, а густина і в'язкість середовища відповідно дорівнюють $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ та $1 \cdot 10^{-3}$ Па \cdot с. Частинки золю мають сферичну форму, їх радіус $r=5 \cdot 10^{-7}$ м.

Розв'язання. Залежність в'язкості даного золю від концентрації дисперсної фази описується рівнянням Ейнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha \cdot \varphi),$$

де η і η_0 - відповідно в'язкість золю і дисперсійного середовища; α - коефіцієнт форми (для сферичних частинок $\alpha=2.5$); φ - концентрація дисперсної фази з гідратними оболонками дорівнює:

$$\varphi = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \alpha} = \frac{(1.15 - 1) \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 2.5} = 0.060.$$

Об'ємна частка дисперсної фази без гідратних оболонок φ' становить:

$$\varphi = \frac{\omega / \rho_{\text{CO}_2\text{O}_3}}{\omega / \rho_{\text{CO}_2\text{O}_3} + (100 - \omega) / \rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{10.5 / 3.5}{10.5 / 3.5 + 89.5 / 1} = 0.0324.$$

Об'єм частинки без гідратної оболонки дорівнює $\frac{4}{3}\pi r^3$, а з урахуванням гідратної оболонки $\frac{4}{3}\pi(r+\delta)^3$, де δ - товщина гідратної оболонки. Нехай в одиниці об'єму дисперсної фази міститься n частинок, тоді співвідношення між φ і φ' становить:

$$\varphi / \varphi' = \frac{n \cdot \frac{4}{3}\pi(r+\delta)^3}{n \cdot \frac{4}{3}\pi r^3} = (1 + \delta/r)^3.$$

Звідси находимо величину δ .

$$\delta = r[(\varphi/\varphi')^{1/3} - 1] = 5 \cdot 10^{-7} [(0.060/0.0324)^{1/3} - 1] = 1.14 \cdot 10^{-7} \text{ м.}$$

2. Розрахуйте швидкість розвитку деформації в ньютонівській рідині з в'язкістю $2 \cdot 10^{-3}$ Па•с при напруженні зсуву $12 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$.

Розв'язання. Для ньютонівських рідин, згідно із законом Ньютона, між напруженням зсуву і швидкістю розвитку деформації (швидкістю течії) виконується співвідношення:

$$P = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma},$$

де P - напруження зсуву; γ і $\dot{\gamma}$ - відповідно деформація і швидкість деформації.

$$\text{Звідки: } \dot{\gamma} = P/n = \frac{12}{2 \cdot 10^{-3}} = 6 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}.$$

3. Визначте час витікання 5 мл ньютонівської рідини з в'язкістю $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па•с у капілярному віскозиметрі з капіляром довжиною 10 см і діаметром 0,82 мм, якщо різниця тиску на кінцях капіляра становить $200 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$.

Розв'язання. В'язкість рідини при вимірюваннях за допомогою капілярного віскозиметра розраховують за рівнянням Пуазейля:

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\eta l},$$

де V - об'єм рідини, що витікає з капіляра радіусом r і довжиною l за час t ; Δp - різниця тиску на кінцях капіляра; η - в'язкість рідини.

$$\text{Звідки: } t = \frac{8\eta l V}{\pi r^4 \Delta p} = \frac{8 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 5 \cdot 10^{-6}}{3,14 \cdot (0,41 \cdot 10^{-3})^4 \cdot 200} = 338 \text{ с.}$$

4. При дослідженні кінетики набухання полімеру в толуолі за допомогою приладу ЛДУ встановлено, що через 1 годину спостережень маса зразка збільшується вдвічі, а через три години спостережень рівень рідини в приладі перестає змінюватися, причому маса зразка збільшується в три рази. Розрахуйте константу швидкості набухання досліджуваного ВМС у толуолі. У скільки разів збільшилась маса зразка через 30 хвилин спостережень?

Розв'язання. Позначимо масу сухого зразка ВМС — m_0 , тоді через 1 годину набухання його маса дорівнює $2m_0$, а через три години спостережень зразок досягне граничного ступеня набухання, а його маса відповідно становитиме

$m_{\max} = 3m_0$. Маса зразка через 30 хв спостережень збільшиться в x разів і стане $x t_0$. Константу швидкості процесу набухання розраховують за рівнянням:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t},$$

де α_t — ступінь набухання за час t , α_{\max} — граничний ступінь набухання.

Ступінь набухання полімеру α визначають як відношення маси поглиненої рідини Δm до маси полімеру m_0 :

$$\alpha = \frac{\Delta m}{m_0} = \frac{m_t - m_0}{m_0},$$

де m — маса полімеру на момент часу t .

Таким чином, ступінь набухання зразка для кожного із зазначених в умові інтервалів часу становить:

$$\alpha_{30} = \frac{x m_0 - m_0}{m_0} = x - 1; \quad \alpha_{60} = \frac{2 m_0 - m_0}{m_0} = 1; \quad \alpha_{\max} = \frac{3 m_0 - m_0}{m_0} = 2.$$

Підстановка значень α_{60} і α_{\max} у рівнянні для константи швидкості набухання дає:

$$k = \frac{1}{60} \ln \frac{2}{2-1} = 0.0115 x e^{-1}$$

Відповідно для $t = 30$ хв

$$0.0115 = \frac{1}{30} \ln \frac{2}{2-(x-1)}, \quad \text{звідки } x = 1.58 \text{ разів.}$$

5. Розрахуйте молекулярну масу поліметилметакрилату, якщо характеристична в'язкість його розчину в хлороформі при 293 К становить $0,86 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1}$. Молярні маси двох ВМС, що належать до того самого гомологічного ряду, та значення характеристичної в'язкості їх розчинів у хлороформі при 293 К дорівнюють відповідно: $M_1 = 50000$; $M_2 = 500000$; $[\eta_1] = 0,349 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1}$; $[\eta_2] = 2,308 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1}$.

Розв'язання. Молекулярна маса полімеру може бути розрахована за рівнянням Марка-Куна-Хаувінка:

$$[\eta] = k M^a,$$

де k і a - постійні для даного гомологічного ряду й розчинника. Постійні k і a знаходимо, використовуючи дані визначення молекулярних мас двох ВМС. Рівняння Марка-Куна-Хаувінка в логарифмічній формі має вигляд:

$$\lg [\eta] = \lg k + a \lg M.$$

Відповідно:

$$\lg [0.349] = \lg k + a \lg 50000.$$

$$\lg [2.308] = \lg k + a \lg 500000.$$

З сумісного рішення двох рівнянь знаходимо $k = 4,9 \cdot 10^{-5}$; $a = 0,82$.

Тоді

$$\lg [0.860] = \lg 4,9 \cdot 10^{-5} + 0,82 \lg M.$$

Звідки $M = 150000$.

6. Визначте молекулярну масу ВМС за даними визначення осмотичного тиску розчину полімеру при 273 К, наведеними у таблиці:

$c, \text{г} \cdot \text{л}^{-1}$	1	2	4	8	12	16	20
$\pi, \text{Па}$	45	100	240	640	1200	1920	2800

Розв'язання. Концентраційну залежність осмотичного тиску можна подати у лінійній формі:

$$\pi / c = \frac{RT}{M} + A_2 \cdot c,$$

де A_2 — другий віріальний коефіцієнт, що є ступенем спорідненості між ВМС і розчинником, c — масова концентрація розчину ВМС у $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

При нескінченному розведенні $A_2 \rightarrow 0$ відповідно

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} = \left[\frac{\pi}{c} \right] = \frac{RT}{M}.$$

Для визначення молекулярної маси будують залежність у координатах

$$\frac{\pi}{c} = f(c),$$

$c, \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	1	2	4	8	12	16	20
$\pi / c, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$	45	50	60	80	100	120	140

Екстраполяцією до $c=0$ визначають величину $\left[\frac{\pi}{c} \right]$, яка відповідає відрізку, що відсікається на осі ординат.

Для даної умови $\left[\frac{\pi}{c} \right] = 40 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$, звідки $M = \frac{8.314 \cdot 293}{40} = 60,90 \text{ кг}$ або 60900 вуглецевих одиниць.

✍ Задачі для самостійного розв'язування

1. Визначте в'язкість золю AgI з масовою часткою дисперсної фази 10 %, приймаючи, що частинки золю мають сферичну форму, густина AgI дорівнює $6,1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, а густина і в'язкість дисперсійного середовища становлять $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ і $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ відповідно.

Відповідь: $1,045 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

2. Визначте концентрацію (у мас. частках) дисперсної фази золю Al_2O_3 , частинки якого мають сферичну форму, якщо в'язкість золю дорівнює $1,05 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, густина Al_2O_3 становить $4 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. В'язкість і густина дисперсійного середовища відповідно становлять $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ та $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Відповідь: 0,075.

3. Розрахуйте концентрацію (у мас. частках) гідрозолю SiO_2 , частинки якого мають сферичну форму, їхня густина становить $2,7 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, якщо відомо, що в'язкість золю на 10 % більша за в'язкість дисперсійного середовища, густина середовища $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Відповідь: 0,10.

4. Розрахуйте товщину гідратних оболонок частинок золю SiO_2 якщо в'язкість золю з вмістом силіцій (IV) оксиду 15 % (мас.) становить $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, діаметр сферичних частинок силіцій (IV) оксиду становить 16 нм. Густина частинок дисперсної фази й середовища відповідно дорівнюють $2,7$ та $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, в'язкість середовища - $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Відповідь: $2,0 \cdot 10^{-9} \text{ м}$.

5. Розрахуйте радіус гідратованої частинки золю, що містить 10^{16} частинок у 1 м^3 , якщо відомо, що в'язкість колоїдного розчину й середовища відповідно дорівнюють $1,125 \cdot 10^{-3}$ та $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, а частинки мають сферичну форму.

Відповідь: $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

6. Розрахуйте радіус сферичних частинок золю з концентрацією 15 % (мас.), якщо його в'язкість становить $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, густина частинок дисперсної фази й дисперсійного середовища відповідно дорівнюють $3 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ та $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, в'язкість дисперсійного середовища $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Прийняти, що товщина гідратних оболонок становить 2 нм.

Відповідь: $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

7. Розрахуйте кількість частинок дисперсної фази в 1 м^3 золю з дисперсністю $0,005 \text{ нм}^{-1}$ за умови, що частинки мають сферичну форму, а в'язкість золю і середовища відповідно становлять $1,005 \cdot 10^{-3}$ та $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ (гідратацію не враховувати).

Відповідь: $4,8 \cdot 10^{17}$ частинок у 1 м^3 .

8. У результаті реологічних досліджень встановлено, що золь Al_2O_3 з масовою часткою 12 % і дисперсністю частинок $5 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ є ньютонівською рідиною з в'язкістю $1,18 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Розрахуйте товщину гідратних оболонок золю, якщо густина частинок дисперсної фази дорівнює $4 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, густина і в'язкість дисперсійного середовища відповідно становлять $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ та $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, форма частинок сферична.

Відповідь: $2,97 \cdot 10^{-9} \text{ м}$.

9. Визначте кількість гідратованих частинок дисперсної фази в 1 м^3 золю, діаметр яких становить 200 нм, якщо відомо, що частинки мають сферичну форму, а в'язкість золю і середовища відповідно дорівнюють $1,015 \cdot 10^{-3}$ і $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Відповідь: $1,4 \cdot 10^{18}$ частинок.

10. Розрахуйте радіус міцел ПАР у водному середовищі за наступними даними: коефіцієнт дифузії міцел при 313 К дорівнює $0,69 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, форма частинок сферична. Визначте в'язкість цього міцелярного розчину, якщо в 1 м^3 міститься $1 \cdot 10^{20}$ частинок. Прийняти, що в'язкість середовища дорівнює $8 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Відповідь: $4,15 \cdot 10^{-8} \text{ м}$; $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

11. Розрахуйте в'язкість колоїдного розчину ПАР у водному середовищі, об'ємна частка дисперсної фази в якому становить 0,5, якщо при дії на нього напруження зсуву $18 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ швидкість розвитку деформації становить $5,5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Визначте значення коефіцієнта форми частинок a у рівнянні Ейнштейна. Прийняти, що в'язкість середовища становить $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Відповідь: $3,27 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; 4,5.

12. Розрахуйте, яка швидкість розвитку деформації в ньютонівській рідині при напруженні зсуву $10 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$, якщо в'язкість рідини дорівнює $1,62 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Відповідь: $6,1 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

13. Яким має бути напруження зсуву, якщо при в'язкості ньютонівської рідини $3 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ швидкість розвитку деформації становить $4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Відповідь: $12 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$.

14. Розрахуйте швидкість розвитку деформації, якщо до водного розчину колоїдної ПАР з об'ємною часткою дисперсної фази 0,45 прикладено напруження зсуву $20 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$. Прийняти, що коефіцієнт форми частинок дорівнює 4, а в'язкість середовища - $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Відповідь: $7,14 \cdot 10^3 \text{ с}$.

15. Визначте діаметр перетину капілярного віскозиметра з довжиною капіляра 5 см, якщо 3 мл ньютонівської рідини з в'язкістю $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ протікають через нього за 8 хвилин під тиском $200 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$.

Відповідь: 0,5 мм.

16. Визначте в'язкість машинної олії, якщо через капіляр довжиною 6 см і діаметром 1 мм вона тече зі швидкістю $2,04 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ під тиском 100 Па.

Відповідь: $2 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

17. Визначте, якою повинна бути різниця тиску на кінцях капіляра, щоб 1,5 мл ньютонівської рідини з в'язкістю $1,16 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ протікали через капіляр довжиною 5 см і діаметром 0,72 мм за 120 с.

Відповідь: 110 Па.

18. Визначте час витікання 1 мл ньютонівської рідини в капілярному віскозиметрі за наступних умов: в'язкість рідини $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; діаметр капіляра 0,56 мм, довжина капіляра 7 см, різниця тиску на кінцях капіляра $150 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$.

Відповідь: 197 с.

19. Розрахуйте, за який час зразок полімеру масою 2 г у процесі набухання поглинає 1 г розчинника, якщо константа швидкості набухання даного ВМС становить $0,01 \text{ хв}^{-1}$, а максимальний ступінь набухання $a_{\text{max}} = 90 \%$.

Відповідь: 81 хв.

20. За 3 години спостережень полімер масою 4 г при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ поглинає 4 мл толуолу. Граничний ступінь набухання даного ВМС у толуолі при цій температурі становить 140 %. Визначте, за який час зразок поглинає вдвічі менший об'єм розчинника. Густина толуолу $0,86 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Відповідь: 69 хв.

21. Який об'єм розчинника з густиною $0,8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ поглинає полімер масою 5 г через годину спостережень, якщо a_{max} в цьому розчиннику дорівнює 120 %, а константа швидкості набухання дорівнює $0,02 \text{ хв}^{-1}$?

Відповідь: $5,24 \text{ см}^3$.

22. Визначте граничний ступінь набухання ВМС в органічному розчиннику, якщо константа швидкості набухання дорівнює $0,01 \text{ хв}^{-1}$, а за 1 годину спостережень маса полімеру збільшується в 2 рази. У скільки разів

збільшується маса зразка при граничному набряканні в порівнянні з масою сухого зразка?

Відповідь: 221 %, у 3,2 рази.

23. Процес набухання полімеру в бензолі припинився через 4 години, коли маса полімеру збільшилася на 90 %. Який обсяг бензолу був поглинений полімером через 2 години після початку досліду, якщо константа швидкості набухання даного ВМС у бензолі становить $0,015 \text{ хв}^{-1}$, маса сухого зразка - 10 г, густина бензолу - $0,88 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$?

Відповідь: $8,52 \text{ см}^3$.

24. Два однакових зразки каучуку масою по 10 г кожний поміщені в діетиловий ефір і ацетон. Константи швидкості набухання каучуку в діетиловому ефірі й ацетоні дорівнюють відповідно $0,013 \text{ хв}^{-1}$ та $0,0075 \text{ хв}^{-1}$, граничні ступені набухання в цих же розчинниках дорівнюють 3,58 та 1,22. Визначте, за який час зразок, що знаходиться в ацетоні, поглинає таку ж масу розчинника, яку полімер, поміщений в ефір, поглинає за 30 хвилин.

Відповідь: 381 хв.

25. Характеристична в'язкість $[\eta]$ розчину полівінілацетату в ацетоні при 30°C дорівнює $0,0526 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}$. Розрахуйте середню молекулярну масу полімеру. Постійні рівняння Марка—Куна—Хаувінка $k=2,8 \cdot 10^{-5}$ і $a=0,67$.

Відповідь: 70000.

26. Молекулярні маси двох ВМС, що належать до одного гомологічного ряду, були визначені на підставі вимірювання в'язкості їхніх розчинів в органічному розчиннику і склали відповідно 55000 і 80000, значення характеристичної в'язкості $[\eta]$ розчинів цих ВМС у тому самому розчиннику дорівнюють відповідно $0,587 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ та $0,796 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$. Визначте постійні рівняння Марка—Куна—Хаувінка для даного гомологічного ряду й розчинника.

Відповідь: $k=8,5 \cdot 10^{-5}$; $a=0,81$.

27. Визначте молекулярну масу целюлози, якщо характеристична в'язкість $[\eta]$ мідно-аміачного розчину целюлози дорівнює $0,90 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$, постійні рівняння Марка—Куна—Хаувінка $k=8,5 \cdot 10^{-5}$ і $a=0,81$.

Відповідь: 93100.

28. Молекулярні маси двох зразків каучуку, що належать до одного гомологічного ряду, визначені вискозиметричним методом, дорівнюють 80000 і 200000, значення характеристичної в'язкості $[\eta]$ розчинів цих ВМС у бензолі рівні відповідно $0,96 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1}$ і $1,78 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1}$. Визначте молекулярну масу каучуку, для якого в бензолі $[\eta]=1,47 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1}$.

Відповідь: 150000.

29. Розрахуйте молекулярну масу полістиролу, якщо характеристична в'язкість $[\eta]$ його розчину в бензолі при 293 К становить $0,739 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1}$, використовуючи дані для двох ВМС того самого гомологічного ряду; $M_1=50000$; $M_2=100000$; $[\eta_1]=0,366 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1}$; $[\eta_2]=0,570 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1}$.

Відповідь: 150100.

30. Розрахуйте молекулярну масу поліметилметакрилату, якщо відомо, що приведений осмотичний тиск $P_{\text{осм}}/c$ його розчину в хлороформі при

нескінченному розведенні ($c \rightarrow 0$) становить $50,0 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$ при температурі 298 К.

Відповідь: 49550.

➔ Теоретичні питання до самостійної роботи

1. У чому полягає суть явищ тиксотропії та реопексії?
2. Яким рівнянням описується залежність в'язкості рідких агрегативно стійких дисперсних систем від концентрації дисперсної фази? За яких умов воно може бути застосоване?
3. Речовини з яким значенням молекулярної маси прийнято відносити до ВМС? Які типи ВМС вам відомі?
4. Що таке сегмент макромолекули? Що таке конформація?
5. Назвіть відомі вам природні ВМС.
6. Чому істинні (молекулярні) розчини ВМС відносять до колоїдних систем («молекулярних колоїдів»)?
7. Що являє собою статистичний клубок ВМС у розчині? Що таке глобула?
8. Що таке поліелектроліти? Які класифікації поліелектролітів вам відомі?
9. Чим відрізняється стан полііона в безсольовому розбавленому розчині від стану відповідної електронейтральної макромолекули в тому ж середовищі?
10. Напишіть рівняння Ньютона для течії рідин і поясніть фізичний зміст параметрів, що входять до нього. Які рідини називають ньютонівськими?
11. Що називають відносною, питомою і характеристичною в'язкістю?
12. Для чого введено поняття «ефективної в'язкості»?
13. Чому в'язкість розчинів поліамфолітів мінімальна при $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ІЕТ}}$?
14. Як залежить в'язкість розчинів полімерів від їхньої концентрації, молекулярної маси, форми макромолекул та їх спорідненості з розчинником?
15. Напишіть рівняння Хаггінса і поясніть фізичний зміст величин, які входять до нього.
16. Якими методами можна виміряти в'язкість рідин?
17. Поясніть принцип дії капілярного віскозиметра. Напишіть рівняння Пуазейля. За допомогою якого рівняння розраховують в'язкість у методі капілярної віскозиметрії?
18. У чому полягає суть явища набухання ВМС?
19. У чому полягає різниця між обмеженим і необмеженим набуханням?
20. Що характеризує ступінь набухання? Від впливу яких факторів залежить ступінь набухання ВМС?
21. Що таке тиск набухання?
22. Як експериментально визначають ступінь набухання та константу швидкості набухання?
23. Яке явище називається контракцією? Внаслідок яких причин це явище відбувається?
24. Що являють собою драгли? Як відбувається процес утворення драглів у розчинах ВМС?

25. Яке значення мають драгли та процес утворення драглів для біології та медицини?
26. У чому полягають особливості структурно-механічних властивостей драглів?
27. Що таке синерезис? Як пояснити це явище? Наведіть приклади синерезису.
28. Які чинники сприяють синерезису?

📖 Глосарій

Агрегативна стійкість – здатність системи до збереження постійної дисперсності. Для колоїдних систем специфічна агрегативна нестійкість, так як ліофобні системи володіють більшим запасом вільної енергії на межі поділу фаз, тому завжди можливий процес агрегації (злипання) частинок та зменшення загальної поверхні дисперсної фази. Для надання агрегативної стійкості потрібне введення стабілізаторів, роль яких виконують ВМС і ПАР.

Біополімери – клас полімерів, що зустрічаються в природі та входять до складу живих організмів: білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди. Біополімери складаються з однакових (або різних) ланок - мономерів.

Броунівський рух – тривимірний випадковий рух частинок у результаті некомпенсованих ударів молекул дисперсійного середовища по їхній поверхні.

Вільна енергія змочування – зміна вільної енергії при змочуванні твердого тіла. Рідина розтікається та змочує поверхню, якщо при цьому вільна енергія системи зменшується.

Високомолекулярні сполуки (ВМС) - це сполуки, молекули яких складаються з великої кількості елементарних комірок. ВМС характеризуються ступенем полімеризації та молекулярною (молярною) масою. Ступінь полімеризації визначається кількістю елементарних ланок, що містяться в одній макромолекулі полімеру. Молекулярна маса - це маса однієї макромолекули, виражена в а.о.м. Молярна маса полімеру - це маса моля макромолекул ($6,02 \cdot 10^{23}$ макромолекул), виражена в г/моль.

Дифузія – процес самовільного вирівнювання концентрації частинок в об'ємі системи в результаті їх броунівського руху.

Дублення – поширений різновид структурування біополімерів. Воно становить інтерес не тільки при структуруванні білків у виробництві натуральної шкіри, але і при використанні білкових клеїв, шкір, картонів тощо.

Енергетичний бар'єр ентропійної природи – бар'єр, який виникає при перекритті адсорбційних шарів довголанцюгових ПАР і ВМС унаслідок зниження конформаційної ентропії за рахунок більш впорядкованого розміщення гнучких молекул у зазорі між частинками при їх наближенні.

Захисне число – кількість міліграмів високомолекулярної сполуки, яку необхідно додати до 10 мл стандартного золю для того, щоб не допустити його коагуляції при введенні 1 мл 10% розчину NaCl. При використанні як стандартного золю золота захисне число називають «золотим».

Захисні колоїди – високомолекулярні речовини, здатні стабілізувати дисперсійні системи, перешкоджаючи коагуляції та седиментації частинок, шляхом утворення на поверхні частинок дисперсної фази.

Змочувальна здатність – здатність рідини змочувати тверду поверхню чи розтікатися по ній.

Змочування – явище, яке виникає на трифазній межі поділу при зіткненні рідини з поверхнею твердого тіла. Воно проявляється при повному чи частковому розтіканні рідини по поверхні внаслідок сильної міжмолекулярної

взаємодії поверхні та рідини. Змочування характеризується величиною крайового кута змочування чи кута змочування.

Ізоелектрична точка білка – стан, при якому електрокінетичний потенціал дорівнює 0.

Коагулятори – речовини, які викликають процес коагуляції. Найбільш часто – електроліти. Коагулююча здатність характеризується кількістю коагулятора, необхідною для коагуляції стандартного золю.

Коагуляція – явище наближення, злипання частинок дисперсної фази в дисперсній системі під дією будь-яких зовнішніх або внутрішніх сил, у результаті чого дисперсна система поділяється на дві неперервні фази. Коагуляція може відбуватися при нагріванні, заморожуванні, інтенсивному перемішуванні, пропусканні електричного струму, додаванні електролітів або інших яких-небудь систем. У будь-якому випадку коагуляція пов'язана з порушенням стабілізуючого подвійного шару або адсорбційно-сольватаційного шару.

Коалесценція – процес самовільного зменшення площі рідкої поверхні поділу (в емульсіях і пінах), що супроводжується зникненням деякої частини поверхні в результаті злипання частинок (капель).

Колоїдний захист – це підвищення стійкості ліофобних золів і грубодисперсних систем стосовно до електролітів. Він досягається шляхом додавання до таких систем високомолекулярних сполук і насамперед білків, молекули яких адсорбуються на поверхні міцел золів або частинок грубодисперсних систем, сольватуються, що і надає стійкості дисперсним системам.

Ліофільність і ліофобність (критерії ліофільності Ребіндера) – класифікація ліозолів на ліофільні та ліофобні ґрунтується на величині питомої вільної міжфазної енергії. Критерієм є граничне значення міжфазного натягу при температурі 25 °С, що дорівнює 0,1 мДж/м². Системи, які мають велике значення міжфазного натягу належать до ліофобних, менше – до ліофільних.

Ліофобні системи потребують для свого існування введення стабілізатора. Ліофільні системи, як правило, утворюються самовільно та стійкі без введення стабілізатора.

Мономери білків – амінокислоти, нуклеїнових кислот - нуклеотиди, полісахаридів - моносахариди.

Набухання – це самочинний процес поглинання низькомолекулярної рідини високомолекулярною речовиною, що супроводжується збільшенням її маси й об'єму.

Онкотичний тиск – тиск, що обумовлений присутністю білків та інших ВМС у розчині.

Осмометрія – метод визначення розмірів колоїдних частинок і молекулярної маси полімерів, що ґрунтується на вимірюванні осмотичного тиску.

Полімери – речовини, молекули яких складаються з великої кількості повторюваних ланок (мономерів), через що називаються також

макромолекулами. Це високомолекулярні сполуки, що володіють великою молекулярною масою (10³ - 10⁹ Дальтон).

Правило Журкова – ефект пластифікації полярного полімеру, що оцінюється величиною зниження T_c , визначається кількістю молів полярного пластифікатора, введеного у полімер, незалежно від його хімічної природи та розмірів молекул.

Правило Мок-Марешаля – при низьких концентраціях поліелектроліту активність противіонів у розчині в присутності солі дорівнює їхній активності при відсутності солі плюс активність однойменно заряджених іонів при відсутності поліелектролітів.

Розчинник хороший – це такий розчинник, що інтенсивно взаємодіє з полімерами, утворює розчини зі значним зниженням тиску пари та позитивним другим віріальним коефіцієнтом A_2 .

Розчинник квазіідеальний, або θ (тета) – розчинник має другий віріальний коефіцієнт $A_2=0$.

Розчинник поганий – зниження тиску пари незначне, а другий віріальний коефіцієнт має від'ємне значення.

Седиментація – осідання або впливання частинок під дією сили тяжіння або доцентрової сили з утворенням осаду.

Сенсибілізація – агрегація частинок при введенні полімерів і колоїдних ПАР у кількості недостатній для захисту дисперсій. Це явище має місце при низькому вмісті макромолекул в середовищі та пояснюється стягуючою дією. До цього призводять молекули полімеру, який одночасно адсорбується на двох різних частинках («місток»). Використовується при очищенні стічних вод від дисперсних частинок.

Стабілізація – процес створення захисних іонних чи молекулярних шарів на міжфазних межах, які надають системі агрегативної стійкості.

Стабілізуюча здатність – здатність розчинів речовин (зазвичай ПАР або полімерів) забезпечувати стійкість дисперсійної системи проти агрегації та седиментації шляхом утворення на поверхні частинок дисперсної фази захисного адсорбційного шару. Такі речовини називають стабілізаторами.

Флокуляція – коагуляція з утворенням щільно сольватованих пластівців (часто спостерігається у суспензії).

Література

Основна:

1. Анохин В.В. Химия и физико-химия полимеров / В.В. Анохин. – Киев: Выща школа, 1987 – 400 с.
2. Костаржицький А.І. Фізична та колоїдна хімія / А.І. Костаржицький, О.Ю. Калінков, В.М. Тіщенко. – Київ: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.
3. Білий О.В. Фізична хімія / О.В. Білий. – Київ: ЦУЛ, 2002 – 364 с.
4. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия / А. И. Болдырев. – М.: Высшая школа, 1983. – 405 с.
5. Равич-Щербо М.И. Физическая и коллоидная химия / М.И. Равич-Щербо, В.В. Новиков. – М.: Высшая школа, 1985. – 250 с.

Додаткова:

1. Захаренко В.Н. Коллоидная химия / В. Н. Захаренко. - М.: Высшая школа, 1989. – 273 с.
2. Писаренко А.П. Курс коллоидной химии / А.П. Писаренко, К.А. Поспелова, А.Р. Яковлев. – М.: Высшая школа, 1979. – 240 с.
3. Усков І.А. Колоїдна хімія / І. А. Усков. – К.: Вища школа, 1988. – 250 с.
4. Мороз А.С. Фізична та колоїдна хімія / А.С. Мороз, А.Г. Ковальова – Львів: “Світ”, 1994.
5. Колоїдна хімія / М.О. Мчедлов-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова та ін. – Харків: Фоліо, 2005. – 300 с.

Навчально методичне видання
(українською мовою)

Омельянчик Людмила Олександрівна

Гаврилова Лідія Олександрівна

Лашко Наталія Петрівна

Коваленко Данило Сергійович

ФІЗИЧНА ХІМІЯ БІОПОЛІМЕРІВ

Навчально-методичний посібник
до самопідготовки та лабораторних робіт студентів
напряму підготовки “Хімія” денної форми навчання

Рецензент *Г.О. Чаусовський*
Відповідальний за випуск *М.П. Завгородній*
Коректор *Н.В. Мацюх*