

rozměrné síťovité molekuly bez prostorového omezení nemohou samovolným rozpouštěním přejít na samostatné disperzní částice koloidních rozměrů; mohou být nanejvýš proniknuty kapalinou při zachování spojitosti struktury. O tom, v kterém rozpouštědle se vysokomolekulární sloučenina rozpouští, rozhoduje polarita: sloučeniny se silně polárními skupinami se rozpouštějí ve vodě nebo ve vodných roztocích elektrolytů, nepolární sloučeniny se rozpouštějí v nepolárních rozpouštědlech.

Molekuly řady vysokomolekulárních látek, tzv. polyelektrolytů, obsahují ionogenní skupiny a jsou schopné v roztocích disociovat na ionty.

11.2 Roztoky vysokomolekulárních neelektrolytů

Molekula lineárního polymeru v roztoku může vlivem tepelného pohybu jednotlivých částí (segmentů) nebo působením vnějších sil (např. střizného napětí vyvolaného rychlostním gradientem v tekoucím roztoku) měnit svůj tvar. Dovoluje to otáčivost členů uhlíkového řetězce kolem spojnic se sousedními uhlíky (*intramolekulární rotace*). Toto otáčení představuje vedle translačního a rotačního pohybu celých molekul a vedle vibrace jejich částí další stupeň volnosti tepelného pohybu. Neuspořádaný útvar, který tímto pohybem vzniká, se nazývá **makromolekulární klubko**.

Ve **zředěných roztocích** jsou makromolekuly od sebe dostatečně vzdálené, takže každé makromolekulární klubko je obklopeno jen molekulami rozpouštědla. V roztoku se pak vyskytují různě svinuté řetězce, jejichž konformace se mění u každé makromolekuly s časem. Rozměr klubka (kvantitativní míra stočení makromolekuly) v určitém časovém okamžiku se popisuje buď vzdáleností konců řetězce ℓ nebo efektivním poloměrem, což je kvadratický průměr vzdáleností jednotlivých členů od středu klubka,

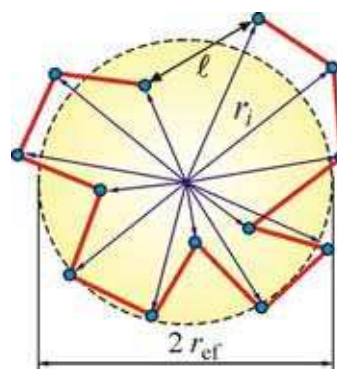
$$r_{\text{ef}} = \sqrt{(\sum r_i^2)/n} \quad (11.2-1)$$

(n je počet členů řetězce).

V daném okamžiku je zastoupení různě stočených klubek dáno statistickými zákony. I když se rozměry a tvar jednotlivých klubek s časem mění, statistické zastoupení klubek svinutých do různého stupně se v rovnovážném stavu nemění a při dané teplotě a koncentraci je charakteristické pro uvažovaný systém polymer-rozpouštědlo. Tepelný pohyb a otáčivost jednotlivých článků jsou do značné míry ovlivněny prostorovými zábranami, jež mohou být způsobeny přítomností objemných substituentů.

Stupeň svinutí makromolekulárního klubka v roztoku závisí nejen na afinitě segmentu makromolekulárního řetězce k rozpouštědлу, ale i na vzájemných interakcích mezi řetězcí a interakcích mezi molekulami rozpouštědla. V **dobrých rozpouštědlech** se makromolekula snaží vystavit působení rozpouštědla co nejvíce svých částí. Střední vzdálenost konců a tedy i objem klubka se zvětšuje, proniká do něj další rozpouštědlo - klubko botná. Ve **špatných rozpouštědlech** je klubko více svinuté, protože dochází spíše k vytváření fyzikálních vazeb mezi jednotlivými řetězcí makromolekuly než k jejich interakci s molekulami rozpouštědla. Rozpouštědla, v nichž jsou vzájemné interakce vyrovnané, se nazývají **indiferentní** neboli **theta-rozpouštědla** (řetězce makromolekul se chovají jakoby byly tvořeny pouze hmotnými body, při náhodném setkání si navzájem nepřekáží ani spolu neinteragují). Takového chování se dosáhne jen za určitých podmínek. Kvalita rozpouštědla se mění s teplotou - theta podmínky pro danou dvojici polymer-rozpouštědlo existují při jediné teplotě - tzv. theta-teplotě. Při vyšších teplotách se klubko rozvine, pod touto teplotou klubko svůj objem zmenšuje.

V **koncentrovanějších roztocích** přichází mnoho článků řetězce do styku s články jiných vysokomolekulárních řetězců přítomných v roztoku. Jednotlivé řetězce jsou pak propleteny a pokud není jejich afinita k rozpouštědлу značně větší než afinita jednoho řetězce k druhému, dochází



Obr. 11-1 Schéma makromolekulárního klubka
 ℓ - vzdálenost konců řetězce,
 r_{ef} - efektivní poloměr klubka
 r_1, r_2, r_3 - vzdálenosti jednotlivých členů od středu klubka