

**Физико-
химические
свойства
растворов ВМС**

План:

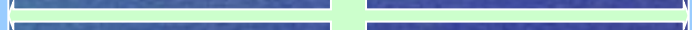
- 1) Понятие ВМС и их классификация
- 2) Набухание и растворение ВМС.
Изоэлектрическая точка
- 3) Вязкость растворов ВМС и вискозиметрия
- 4) Осмотическое давление в растворах ВМС
и осмометрия
- 5) Нарушение устойчивости растворов ВМС

Биополимеры являются
структурной основой
живых организмов.

Это белки, нуклеиновые кислоты,
полисахариды, липопротеиды,
гликопротеиды, липополисахариды

**В
Е
Щ
Е
С
Т
В
А**

НМС
(не более
1000 атомов)



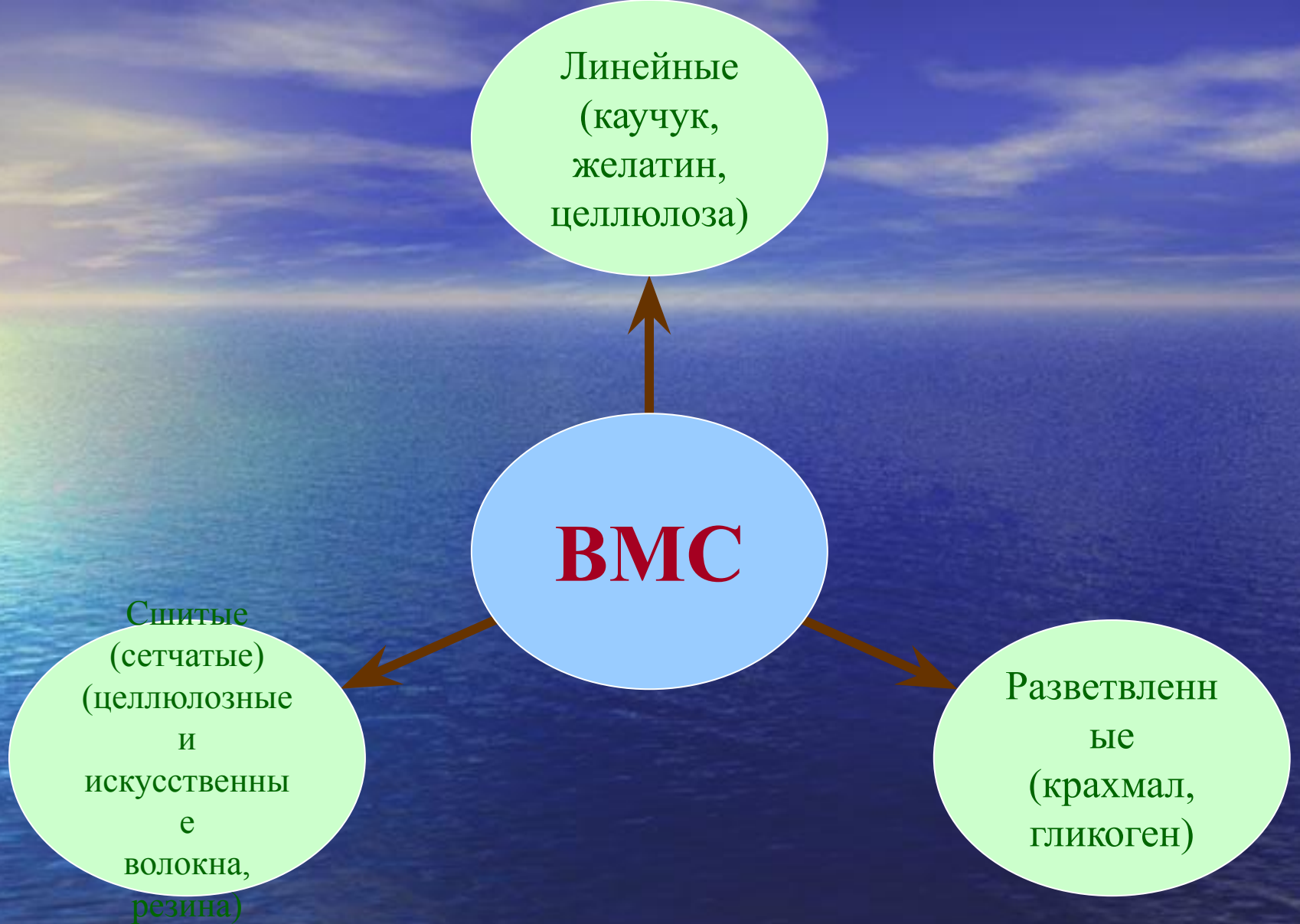
ВМС
(более
1000 атомов)
 $10^4 < M < 10^6$

Линейные
(каучук,
желатин,
целлюлоза)

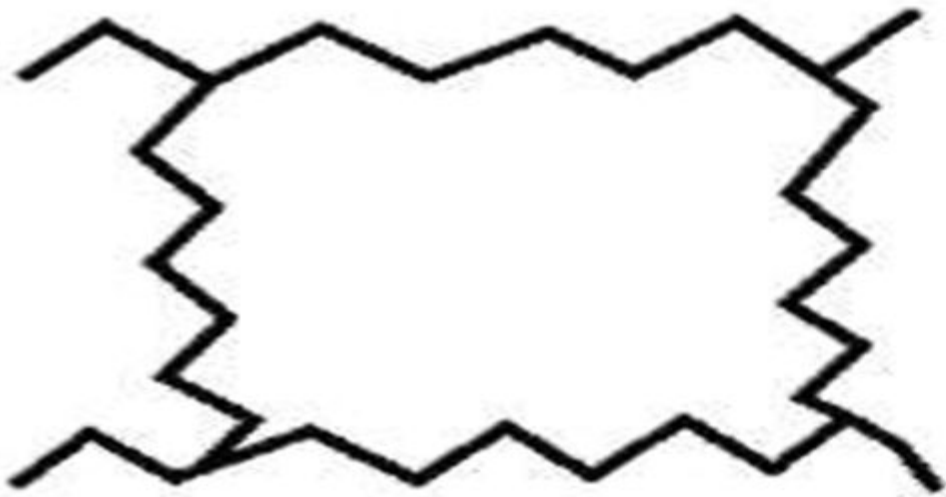
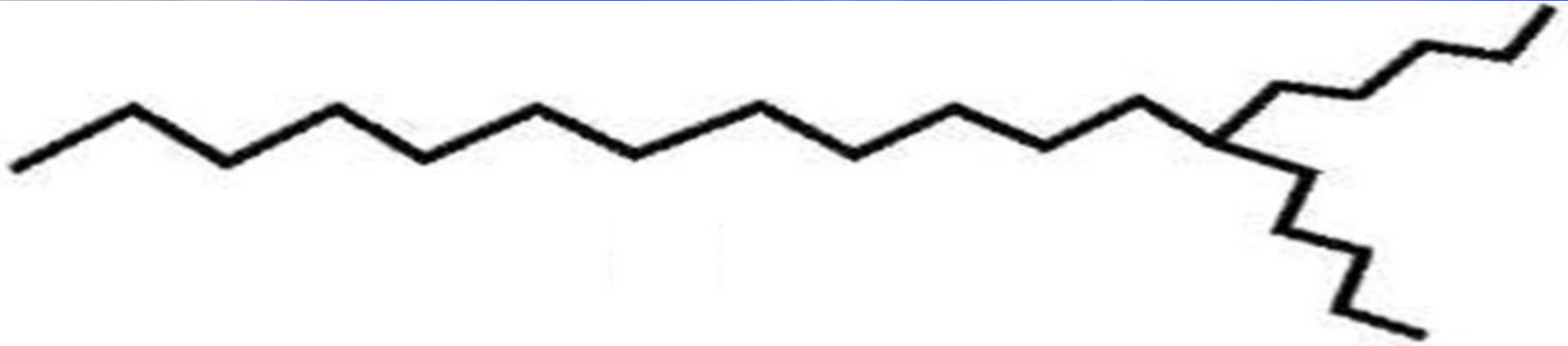
ВМС

Сшитые
(сетчатые)
(целлюлозные
и
искусственны
е
волокна,
резина)

Разветвленн
ые
(крахмал,
гликоген)



Схемы строения макромолекул полимеров



**Сополимеры – содержат
несколько типов
мономерных звеньев.**

*Они бывают **регулярные и
нерегулярные.***

Белки – нерегулярные сополимеры.

Типы связей в полимерах

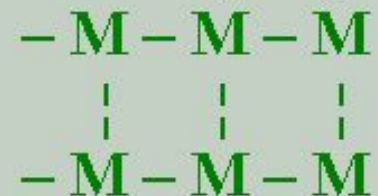
Ковалентные



($E=400$ кДж/моль)

*Невозможно осуществить
испарение полимера*

Межмолекулярные



$E \approx 10$ кДж/моль
(их много)

Гибкость цепи – способность макромолекул изменять пространственную форму путем перехода из одной конформации к другой.

Конформация – энергетически равноценные пространственные формы, возникающие при повороте мономерных звеньев полимерных цепей без разрыва химических связей.

Молекула ВМС может переходить из сложенной в вытянутую конформацию.

Энергетически вращательный барьер $E_{вр.}$

При малых $E_{вр.}$ – молекула гибкая,
при больших $E_{вр.}$ – молекула жесткая

Межклеточное вещество состоит из:

- 1) протеогликанов, находящихся в гелеобразном состоянии;**
- 2) белков коллагена;**
- 3) эластина**
- 4) фибропектина**

Эластин, содержащий больше остатков гидрофобных аминокислот, обуславливает большую способность к упругому растяжению, чем коллаген.

Гибкость цепи полимера зависит от:

- 1. Химического строения цепи**
- 2. Природы заместителей**
- 3. Числа и распределения
заместителей по длине цепи**
- 4. Числа звеньев цепи**

ВМС могут находиться в:

1. Аморфном состоянии
2. Кристаллическом состоянии

Полистирол, полиметилметакрилат –
аморфные вещества

В кристаллических ВМС – единообразно сложенные надмолекулярные образования – стержни, пластинки, сферы.

В аморфных ВМС – они сложены хаотично.

Свойства растворов ВМС

1. Набухание и растворение

Набухание – процесс проникновения растворителя в полимерное вещество, сопровождающееся увеличением объема и массы образца.

Количественная характеристика –
степень набухания

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{ИЛИ} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0}$$

Причина набухания – резкое различие в подвижностях молекул растворителя и макромолекул ВМС.

Степень набухания зависит от:

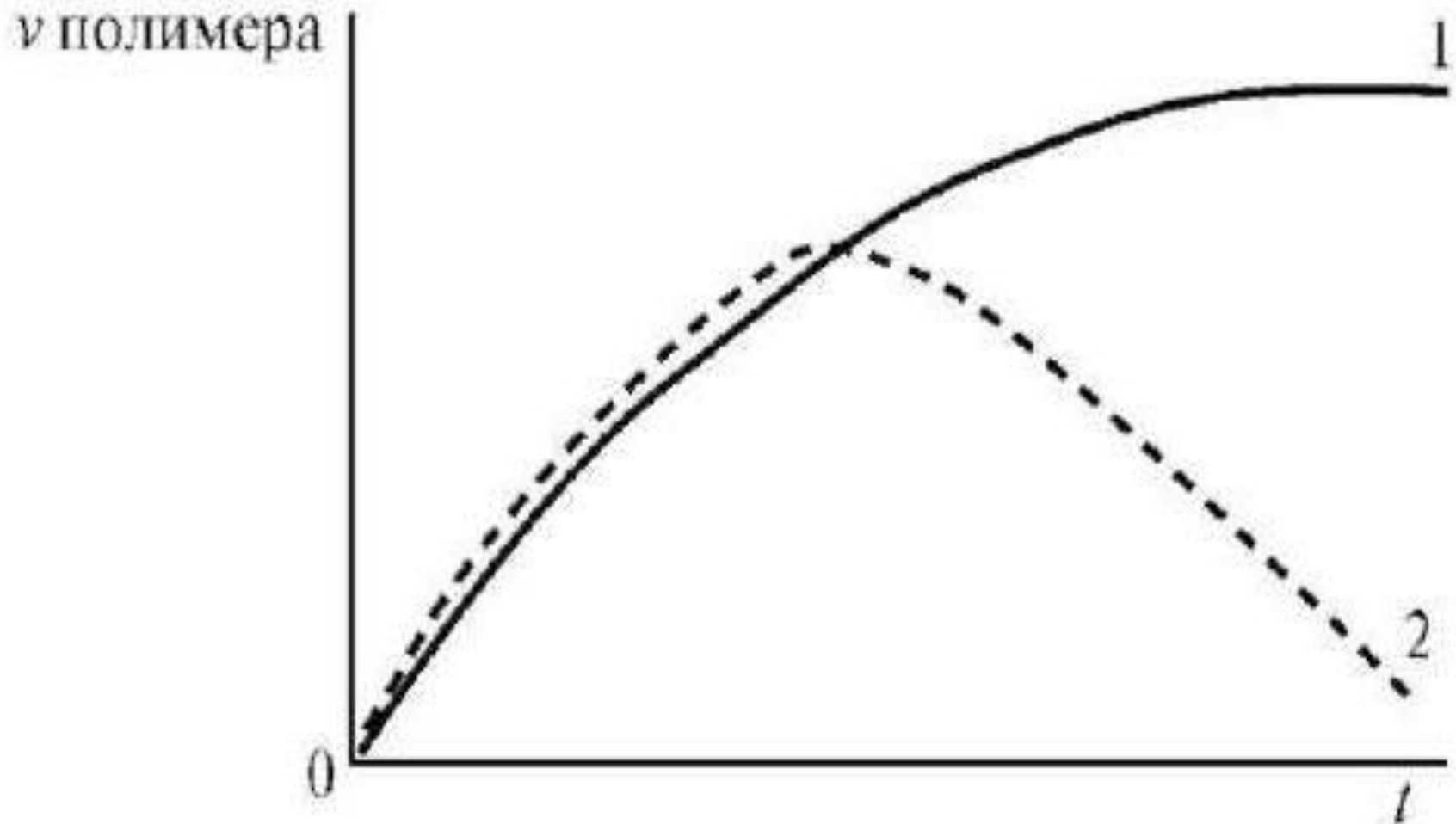
- 1. Природы полимера и природы растворителя;**
- 2. Присутствия электролитов;**
- 3. рН среды;**
- 4. Температуры.**

Набухание – ограниченное и неограниченное.

Ограниченное набухание – степень набухания достигает предельного значения и далее она не зависит от времени (например желатин в холодной воде).

Неограниченное набухание – для него характерно прохождение через максимум, после чего степень набухания падает до нуля в результате постепенного растворения полимера

Кривые ограниченного (1) и неограниченного (2) набухания



Набухание определяется соотношением энергий связей в полимере с энергией сольватации и энтропийным фактором.

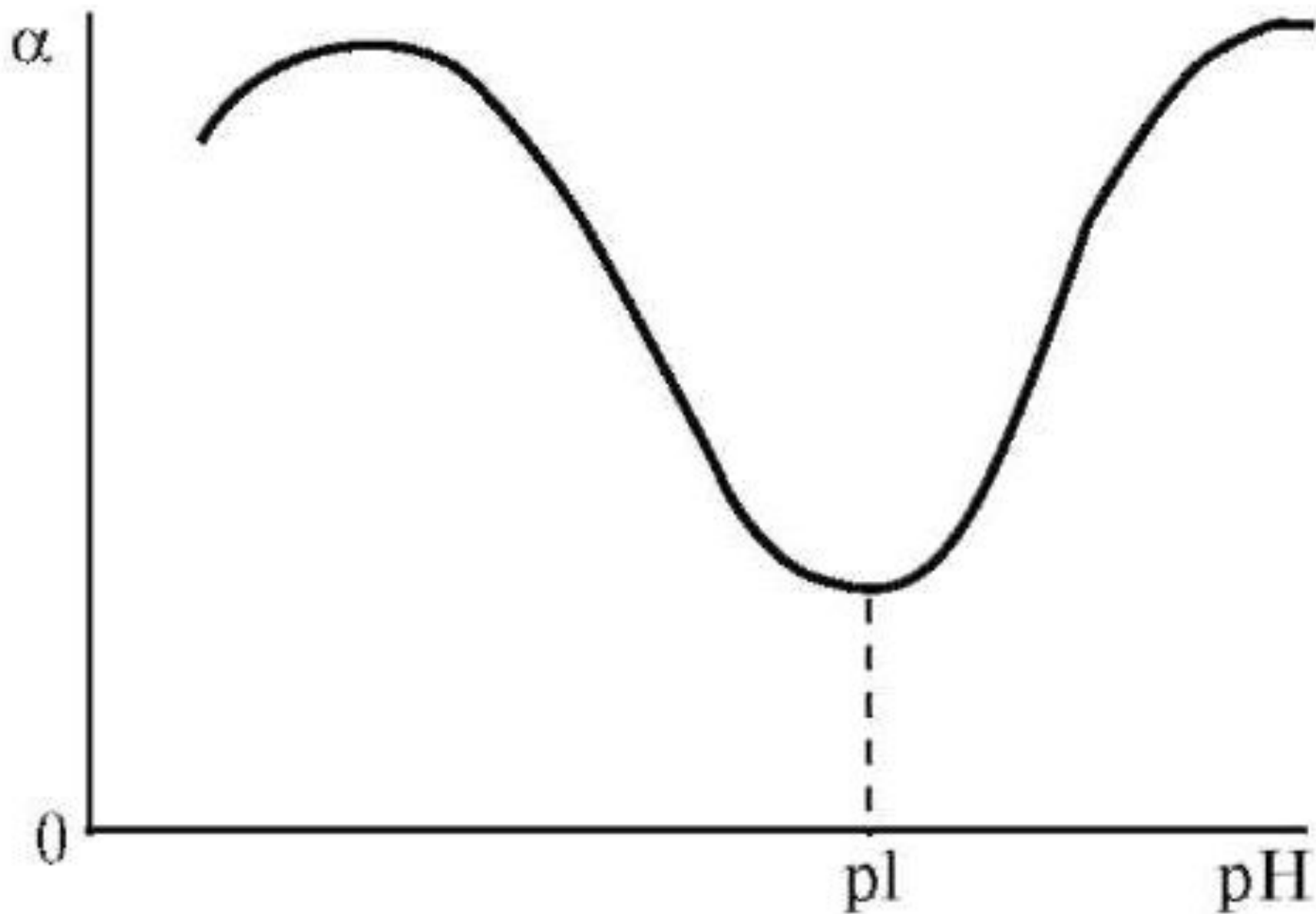
В линейных и разветвленных полимерах молекулы связаны ван-дер-ваальсовыми силами, энергия их невелика. Поэтому энергия сольватации и энтропийный фактор превышают их при комнатной температуре. Идет неограниченное набухание.

Если между цепями полимера имеются химические связи, то для их разрыва недостаточна энергия сольватации и энтропийный фактор. Идет ограниченное набухание и образуется студень.

При набухании полимеров их объем увеличивается в 10-15 раз, и возникает давление набухания, достигающее иногда сотен МПа (мегапаскалей).

Силу давления при набухании крахмала и белков гороха раньше использовали для разъединения костей черепа при приготовлении анатомических препаратов.

График зависимости степени набухания белка от pH среды



Влияние рН среды на набухание особенно выражено для полиамфолитов.

Минимум на кривой зависимости степени набухания от рН соответствует изоэлектрической точке (точка электронейтральности белков).

Отек кожи при действии крапивы или выделений муравьев – пример влияния рН

Возникновение электрического заряда в состоянии, отличающемся от изоэлектрического, обуславливает электрофоретическую подвижность белков.

Направление движения макромолекул белков в электрическом поле (к катоду или к аноду) зависит от значения рН.

Белки, как и все амфолиты, имеют определенную величину изоэлектрической точки, которые определяют электрофоретическим методом.

На набухание полимеров большее влияние оказывают анионы, чем катионы. Это связано с тем, что ионы гидратируясь забирают часть воды и уменьшают степень набухания.

Чем сильнее ион гидратируется, тем больше он уменьшает набухание.

Лиотропный ряд Гоффмейстера:



уменьшение набухания

2. Вязкость растворов ВМС

Характерной особенностью растворов ВМС является их высокая вязкость по сравнению с чистым растворителем даже при малых концентрациях.

Вязкость – внутреннее трение – свойство жидкостей оказывать сопротивление действию внешних сил, вызывающих их течение.

Причина аномалии – наличие в полимерах структурной вязкости. Это дополнительная вязкость, обусловленная добавочным сопротивлением течению со стороны внутренних надмолекулярных пространственных структур.

**Вязкость растворов полимеров
возрастает пропорционально
асимметрии их молекул.**

**При одинаковой химической структуре
вязкость возрастает с увеличением
молекулярной массы. Она зависит
также от концентрации полимера и
межмолекулярных сил взаимодействия.**

Для характеристики вязкости растворов пользуются величинами:

1. Относительной вязкости:

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0},$$

η – вязкость раствора, η_0 – вязкость растворителя

2. Удельной вязкости:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0},$$

3. Приведенной вязкости:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C_{осн}}, \quad C_{осн} = \frac{m_{полимера}}{M_{полимера} \cdot V_{р-ра}}$$

Приведенную вязкость бесконечно разбавленного раствора называют **характеристической вязкостью (η)**

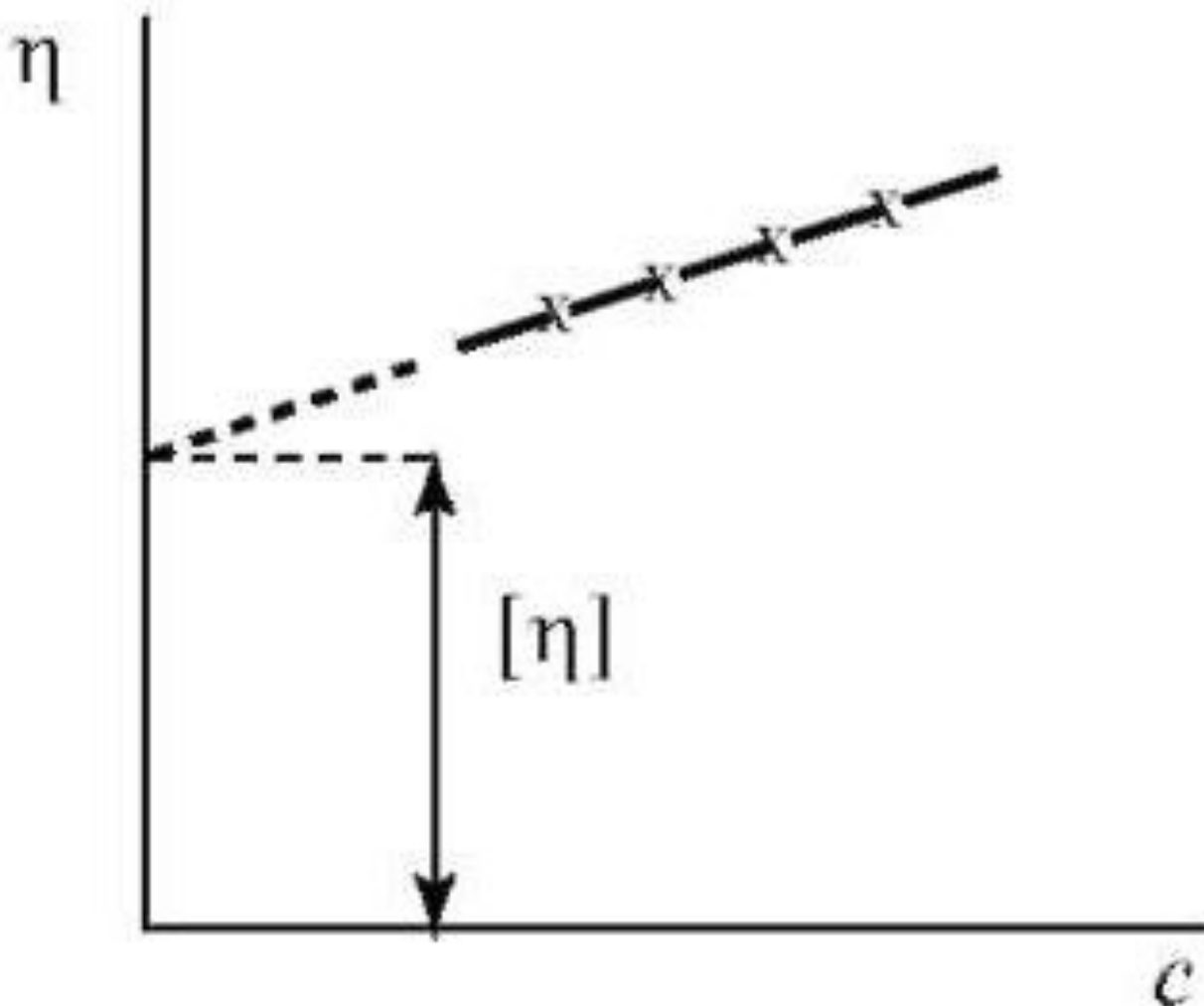


График зависимости приведенной вязкости от концентрации

Уравнение Штаудингера связывает
характеристическую вязкость с
молярной массой полимера:

$$[\eta] = k \cdot M^{\alpha}, \text{ где}$$

k – коэффициент пропорциональности,
определяемый экспериментально;

α - показатель степени, меняется в пределах
 $0,5 \leq \alpha \leq 1$ (0,5 - для гибких полимеров; 1,0 - для жестких);

M – средняя молекулярная масса полимера.

3. Осмотическое давление

Для растворов низкомолекулярных веществ уравнение Вант-Гоффа действует:

$$P_{осм} = RCT \text{ или } P_{осм} = iRCR$$

Для расчета осмотического давления растворов ВМС Галлер дал уравнение:

$$P_{осм} = \frac{RT}{M} C + \beta C^2,$$

β - коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекулы в растворе; C – концентрация в г/л.

Хотя свойства растворов ВМС в чем-то схожи со свойствами коллоидных растворов, но в отличие от них осмотическое давление растворов ВМС может быть измерено с достаточной точностью и используется для определения их молекулярной массы.

В биологических системах суммарное осмотическое давление создается как низкомолекулярными неэлектролитами и электролитами, так и биополимерами.

Онкотическое давление – составляющая осмотического давления, обусловленная наличием белков и других частиц коллоидного размера. Оно составляет 3,1 кПа (0,5% от суммарного осмотического давления). Отклонение этой величины от нормы приводит к серьезным нарушениям в функционировании организма.

4. Нарушение устойчивости растворов ВМС



Холодец

Застуднение – явление образования студней.
Причина – ограниченное набухание ВМС или
частичное испарение растворителя
из раствора ВМС.

Высаливание – выделение ВМС из раствора при введении электролитов или ряда соединений, уменьшающих растворимость ВМС.

.Обращенный ряд Гоффмейстера

**Слабо гидратирующиеся ионы имеют наименьший
.высаливающий эффект**

Высаливание лежит в основе одного из методов фракционирования ВМС.

Растворы ВМС – агрегативно устойчивы После высаливания ВМС вновь можно перевести в раствор.

Высаливание – явление обратимое.

Коацервация – явление, когда система разделяется на две фазы: одна из которых представляет собой раствор ВМС в растворителе, а другая – раствор растворителя в ВМС.

Раствор более богатый ВМС, обычно выделяется в виде мельчайших капелек (коацерват).

Это явление используется при микрокапсулировании лекарств, что обеспечивает устойчивость и пролонгирует действие, маскирует неприятный вкус лекарства.

Белки плазмы оказывают защитное действие по отношению к коллоидно-дисперсным частицам крови, повышая агрегативную устойчивость системы в целом.

Этот феномен называется – коллоидная защита. Количественно защитное действие ВМС оценивают в «ЗОЛОТЫХ» числах.

Золотое число – минимальная масса ВМС в мг, предотвращающая коагуляцию 10 мл коллоидного раствора золота ($\omega=0,0006\%$) при добавлении к нему 1 мл 10% раствора NaCl.

Чем меньше «золотое» число данного ВМС, тем сильнее выражено его стабилизирующее действие.

Белковый состав плазмы оказывает влияние на вязкость крови. При некоторых патологических состояниях изменяется белковый состав плазмы и как следствие вязкость крови.

Причиной этих изменений чаще всего является образование крупных агрегатов: слипшихся эритроцитов, тромбоцитов, лейкоцитов.

Глобулины, существующие в форме макрокатионов, адсорбируются на поверхности эритроцитов, снижая величину отрицательного заряда их поверхности. Это приводит к нарушению агрегативной устойчивости крови, что можно оценить по величине СОЭ.