

The background of the slide is a photograph of a sunset over a vast ocean. The sky is a deep blue with wispy white clouds. A bright rainbow is visible on the left side of the image, arching over the water. The sun is low on the horizon, creating a shimmering reflection on the water's surface.

**Физико-  
химические  
свойства  
растворов ВМС**

# План:

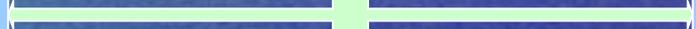
- 1) Понятие ВМС и их классификация
- 2) Набухание и растворение ВМС.  
Изоэлектрическая точка
- 3) Вязкость растворов ВМС и вискозиметрия
- 4) Осмотическое давление в растворах ВМС  
и осмометрия
- 5) Нарушение устойчивости растворов ВМС

**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)



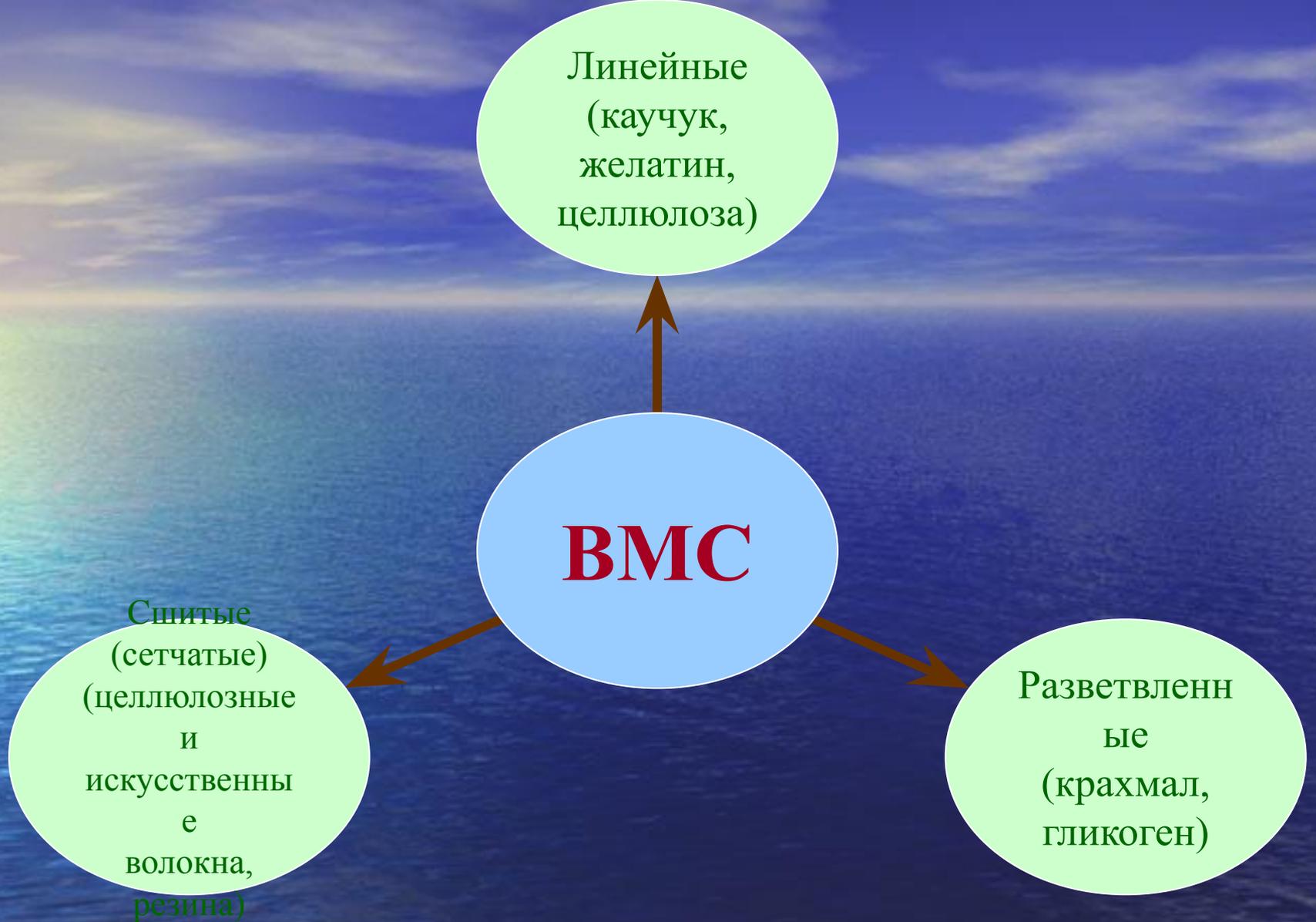
**ВМС**  
(более  
1000 атомов)  
 $10^4 < M < 10^6$

Линейные  
(каучук,  
желатин,  
целлюлоза)

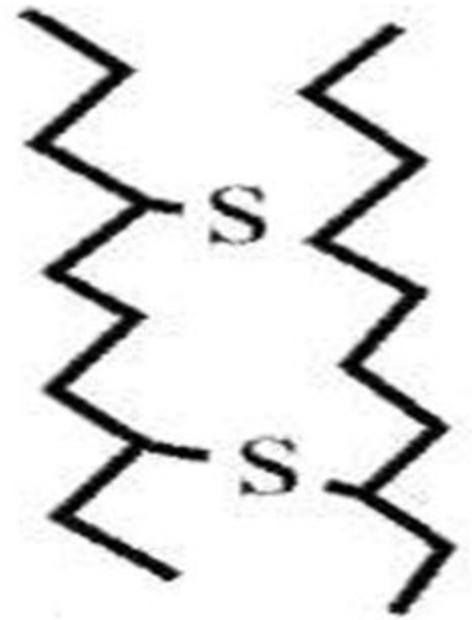
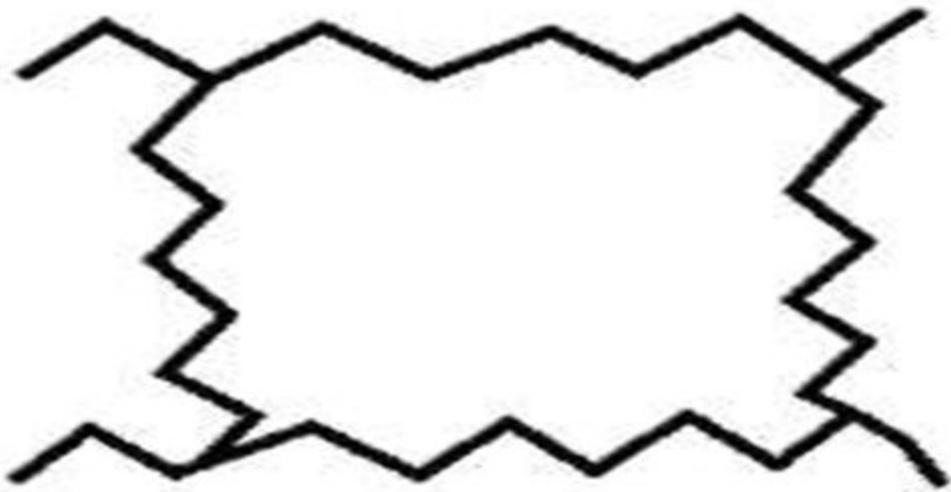
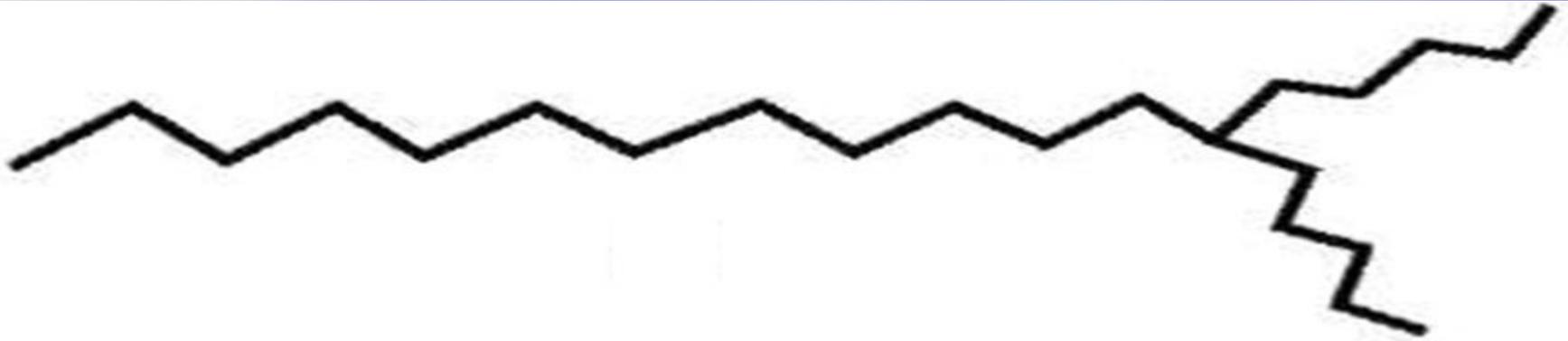
**ВМС**

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

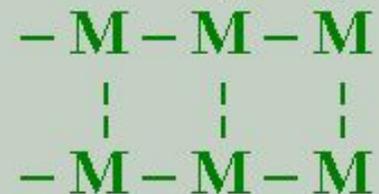
**Ковалентные**



( $E=400$  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:**

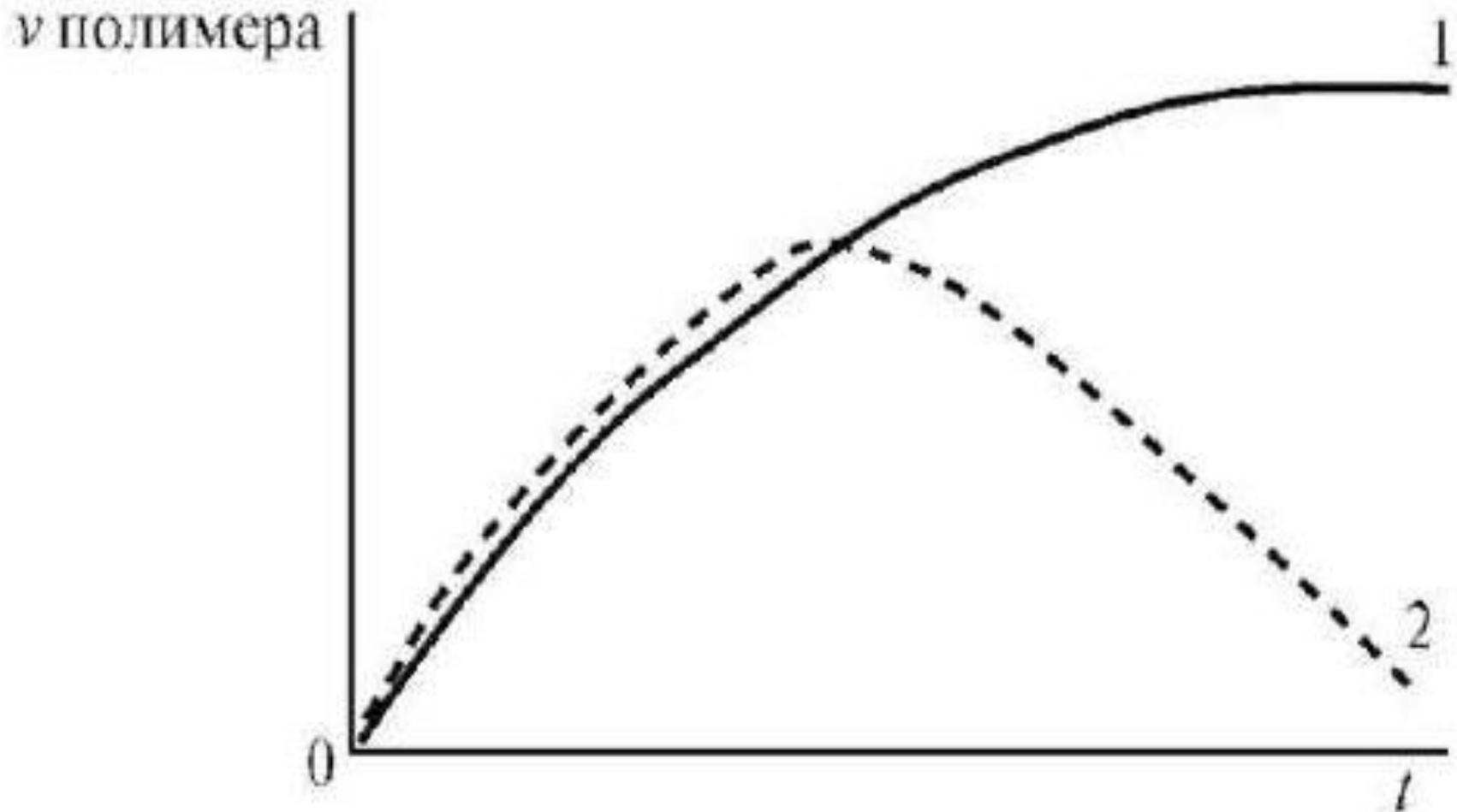
- 1. Природы полимера и природы растворителя;**
- 2. Присутствия электролитов;**
- 3. рН среды;**
- 4. Температуры.**

# 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.

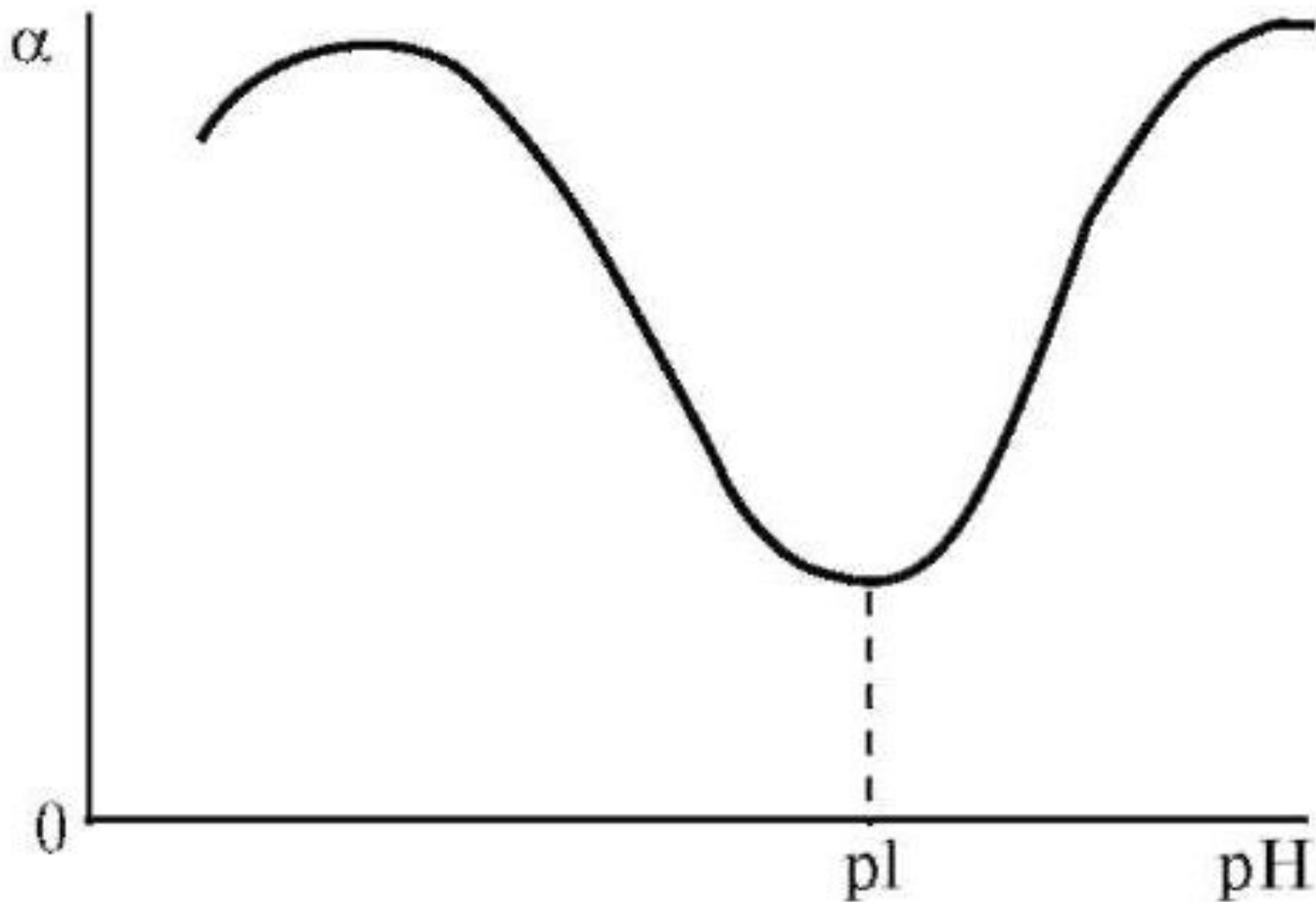
В линейных и разветвленных полимерах молекулы связаны ван-дер-ваальсовыми силами, энергия их невелика. Поэтому энергия сольватации и энтропийный фактор превышают их при комнатной температуре. Идет неограниченное набухание.

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:

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0},$$

$\eta$  – вязкость раствора,  $\eta_0$  – вязкость растворителя

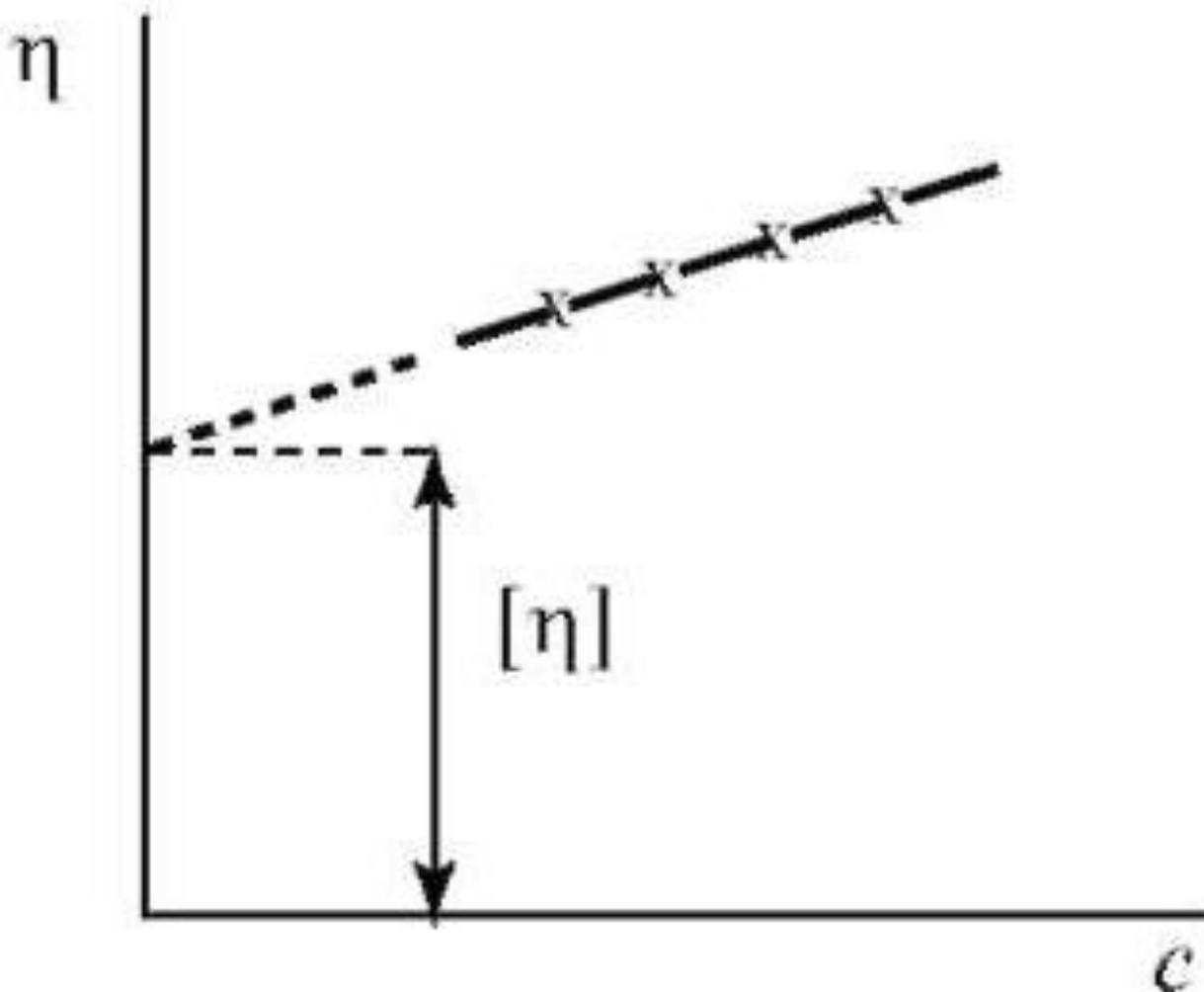
## 2. Удельной вязкости:

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

## 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 ( $\eta$ )**



**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;

**$\alpha$**  - 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:

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

$\beta$  - 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.