**Тема 11: Растворы ВМС. Свойства биополимеров**

В состав организмов входят различные высокомолекулярные природные соединения (ВМС), называемые биополимерами. К ним относятся белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды.

**Белки** – важнейший класс биологически активных веществ. Они играют ключевую роль в клетке, присутствуют в виде главных компонентов в любых формах живой материи, будь то микроорганизмы, животные или растения. Относительная молекулярная масса белков варьирует в пределах от 5 000 до 1 000000 и более. Сравнительно небольшие молекулы белковой природы с относительной молекулярной массой до 5000 называются пептидами.

Главной  функцией *белков-ферментов* является катализ биохимических реакций. Ферменты участвуют в тысячах превращений, происходящих в живой клетке и составляющих основу ее метаболизма.

Из *гормонов-белков* в первую очередь следует назвать инсулин, паратирин, гормон роста, пролактин, гонадотропин, лютеинизирующий и фолликулостимулирующий гормоны, тиреотропин. Значительное количество известных гормонов представляют собой пептиды. К ним относятся  окситоцин, вазопрессин, адренокортикотропный гормон, глюкагон, гастрин, секретин, холецистокинин,  кальцитонин, брадикинин, ангиотензин и т.д.

Большую группу составляют так называемые *транспортные белки*, т.е. белки, участвующие в переносе различных веществ, ионов и т.п. К ним относятсяцитохром *С* (участвует в транспорте электронов), гемоглобин (переносит кислород), сывороточный альбумин (осуществляет транспорт жирных кислот в крови), b-липопротеин (транспорт липидов), церулоплазмин  (транспорт меди в крови) и т.д.

Так называемые *защитные белки* объединяют вещества белковой природы, помогающие организму  преодолевать патологические состояния или бороться  с возбудителями заболеваний. Это иммуноглобулины, лимфокины, монокины. В эту группу можно  включить и белки, вызывающие свертывание крови (фибриноген, фибрин, тромбин).

Из *рецепторных белков* следует, безусловно, упомянуть родопсин зрительного аппарата животных, способный воспринимать и преобразовывать световые сигналы. В настоящее время интенсивно изучаются рецепторы различных гормонов, факторов роста, нейромедиаторов и т. д.

Среди *структурных белков* необходимо прежде всего отметить макромолекулы, составляющие остов многих тканей и органов и определяющие их механические свойства: коллаген соединительных тканей, костей и суставов, эластин связок, a- кератин кожи, волос, ногтей.

Родственный класс составляют так называемые “двигательные” белки. Из нихнаиболее известны белки сократительного аппарата мышц – актин и миозин.

Наконец, следует сказать о группе запасных белков. В ее состав входят овальбумин яичного белка, казеин молока, глиадин пшеницы, а также ферритин («депо» железа в селезенке) и др.

**Нуклеиновые кислоты** – важнейшие биополимеры, осуществляющие хранение и передачу генетической информации в живой клетке. Существуют два различных типа нуклеиновых кислот – *дезоксирибонуклеиновые кислоты* (ДНК) и *рибонуклеиновые кислоты* (РНК). В эукариотических клетках основная масса ДНК располагается в клеточном ядре. Что же касается РНК, то в клетках имеются матричные (мРНК), рибосомные (рРНК) и транспортные (тРНК) РНК. Молекулы РНК переводят генетический текст  в определенную  аминокислотную последовательность  белка.

**Полисахариды (гликаны)**, также как белки и нуклеиновые кислоты, являются биополимерами, образующими макромолекулярную основу живых систем. Это наиболее распространенные в природе органические соединения. В растительном организме они осуществляют главным образом опорную функцию (целлюлоза) и, кроме того, образуют резервные вещества (крахмал, инулин), а  в животном организме  служат основными резервными веществами (гликоген) и также выполняют ряд специфических функций.

Вместе с тем известны  смешанные биополимеры, например, *гликопротеиды* (белки, содержащие ковалентно связанный углеводный компонент),*липопротеиды* (надмолекулярные структуры, в которых белковый и липидный компонентысоединены нековалентно), *липополисахариды* (полисахариды, содержащие ковалентно связанные жирные кислоты).

Высокомолекулярные соединения широко применяются в самых различных областях техники, в быту, в медицине. В частности, они  используются  при изготовлении  протезов искусственных сосудов, клапанов сердца, хрусталиков, биологических  клеев, диализных мембран, перевязочных и тампонажных материалов. Создание полимеров медико-биологического назначения – важное направление в современной химии полимеров.Для развития этого направления требуется самое тесное сотрудничество специалистов в области материаловедения, клинической медицины и различных фундаментальных биологических наук.

Биополимеры вызывают  интерес главным образом благодаря их реакциям в животных организмах, где они выполняют свои специфические функции как вещества, растворенные в воде. Поэтому в данном пособии рассматриваются **водные растворы**биополимеров.

**Классификация и химическое строение ВМС**

К высокомолекулярным соединениям относятся полимерные  соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся, одинаковых или различающихся, атомных группировок (мономерных звеньев), соединенных ковалентными связями в цепи. Относительная молекулярная масса ВМС колеблется в пределах от нескольких тысяч домногих миллионов. Поэтому их молекулы  часто называют макромолекулами.

По строению цепи их делят на полимеры с *линейной структурой* (полистирол, полиамиды, целлюлоза), *разветвленные* (амилопектин крахмала, гликоген, декстран, желатин и др.) и *пространственные* (*сетчатые*) полимеры (резины, фенолформальдегидные смолы, пластмассы и др.).

По происхождению все высокомолекулярные вещества  можно разделить на синтетические, искусственные и природные. *Синтетические* – получают путём синтеза из низкомолекулярных веществ (полиэтилен, полистирол, бутадиеновый каучук, хлоропреновый каучук и т.д.). *Искусственные*получают путём переработки природных ВМС (эфиры целлюлозы и др.). *Природные*  *ВМС*представляют собой вещества растительного и животного происхождения (целлюлоза, натуральный каучук, белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды).  Медиков, в первую очередь, интересуют такие природные ВМС, как  нуклеиновые кислоты, белки и полисахариды, часто называемые *биополимерами***.**

**Растворы  ВМС**

До середины 30-х годов ХIХ века существовали различные точки зрения на природу растворов ВМС. Одни исследователи считали, что растворы ВМС –истинные растворы, другие утверждали, что эти растворы являются  типичными коллоидами, т.е. дисперсными системами. Разногласия объяснялись тем, что растворы ВМС обладают  свойствами не только истинных растворов  (*самопроизвольность образования раствора***,***его термодинамическая устойчивость, молекулярная дисперсность, гомогенность*), но и  свойствами коллоидных растворов (*неспособность молекул полимера проникать через полупроницаемую мембрану, низкое осмотическое давление, малые скорости диффузии молекул, светорассеяние*). Когда же  прояснился вопрос о размерах молекул ВМС, разногласия были исчерпаны. Оказалось, что  свойства растворов ВМС, общие с коллоидными растворами, обусловлены соизмеримостью молекул полимеров и коллоидных частиц.

Полимеры, подобно низкомолекулярным веществам, в зависимости от условий получения раствора (природа полимера и растворителя, температура  и др.) могут образовывать как коллоидные,  так и истинные растворы. В связи с этим принято говорить о коллоидном или истинном состоянии вещества в растворе. Мы не будем касаться систем «полимер – растворитель» коллоидного типа. Рассмотрим только  растворы полимеров молекулярного типа. Следует отметить, что вследствие больших размеров молекул и особенностей их строения, растворы ВМС обладают рядом специфических свойств:

1. Равновесные процессы в растворах ВМС устанавливаются медленно.

2. Процессу растворения ВМС, как правило, предшествует процесс набухания.

3. Растворы полимеров не подчиняются законам идеальных растворов, т.е. законам Рауля и Вант-Гоффа.

4. При течении растворов полимеров возникает анизотропия свойств (неодинаковые физические свойства раствора в разных направлениях) за счет ориентации молекул в направлении течения.

5. Высокая вязкость растворов ВМС. 6. Молекулы полимеров, благодаря большим размерам, проявляют склонность к ассоциации в растворах. Время жизни ассоциатов полимеров более длительное, чем  ассоциатов  низкомолекулярных веществ.

**Термодинамика растворения ВМС.** С термодинамической точки зрения растворение полимера, как любой самопроизвольный процесс, должен протекать с уменьшением свободной энергии системы (DG < 0).

Поскольку  DG  = DН – TDS, то уменьшению свободной энергии способствуют следующие два условия: DН < 0  (уменьшение энтальпийного фактора) и  DS > 0 (увеличение энтропийного фактора). Растворение полярного полимера в полярном растворителе (неполярного – в неполярном) чаще всего сопровождается уменьшением  внутренней энергии системы, так как растворение идет с выделением теплоты (DН < 0) вследствие гидратации (сольватации) макромолекул полимера.

Энтропия растворения  высокомолекулярных веществ всегда во много раз выше энтропии растворения низкомолекулярных веществ. Это объясняется характерными особенностями химического строения макромолекул полимеров. Длинные гибкие макромолекулы могут принимать в растворе множество конформаций, которые мало различаются между собой по внутренней энергии. Известно, что состояние системы, которого можно добиться бóльшим числом микросостояний, обладает бóльшей термодинамической вероятностью *W* и, следовательно, характеризуется согласно уравнению *S=klnW*  более высокой энтропией. Поскольку в растворе число возможных конформаций гибких макромолекул

гораздо больше, чем в твердом полимере, то растворение полимера сопровождается значительным увеличением энтропии.

Энтропийный фактор особенно важен для *неполярных полимеров* с гибкими молекулами (каучук, поливинилацетат). Для таких полимеров увеличение энтропии обеспечивает соблюдение условия DG < 0 даже при увеличении энтальпийного фактора (DН > 0). В макромолекулах *полярных ВМС*, обычно обладающих жесткими цепями (поливиниловый спирт, белки), число возможных конформаций в растворе уменьшается, вследствие чего для этих полимеров возрастает значениеэнтальпийного фактора, т.е гидратация макромолекул.

Из выше сказанного следует, что образование растворов ВМС сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса. Следовательно, процесс растворения в данном случае идёт самопроизвольно и образующийся раствор будет термодинамически  устойчив.

**Набухание и растворение полимеров.**Процесс растворения ВМС протекает самопроизвольно, но в течение длительного времени, и ему часто предшествует набухание полимера в растворителе. Полимеры, макромолекулы которых имеют симметричную  форму,  могут переходить в раствор, предварительно не набухая. Например, гемоглобин, печеночный крахмал – гликоген при растворении почти не набухают, а растворы этих веществ не обладают высокой вязкостью даже при сравнительно больших концентрациях. В то время,  как вещества  с сильно асимметрическими  вытянутыми  молекулами при растворении  очень сильно набухают (желатин, целлюлоза,   натуральный и синтетические каучуки).

 Набухание – это увеличение массы и объема полимера за счет проникновения молекул растворителя в пространственную структуру ВМС. Причиной набухания является  большая разница в размерах молекул растворяемого вещества и растворителя и, как следствие этого, большое различие в скоростях их диффузии. Поэтому при набухании вначале происходит практически односторонняя диффузия молекул растворителя в пространственную сетку полимера, имеющая ту же природу, что и осмос растворителя в осмотическую ячейку через поры полупроницаемой мембраны. Оба процесса вызываются стремлением системы к выравниванию концентраций компонентов.

Механизм набухания сводится к проникновению молекул растворителя в ближайшие слои полимера и сольватации соответствующих участков полимерной цепи. В результате этого макромолекулы «разрыхляются», что облегчает дальнейшее проникновение молекул растворителя и увеличение массы и объема полимера.

Различают два вида набухания: *неограниченное,* заканчивающееся полным растворением ВМС (например, набухание желатины в воде, каучука в бензоле, нитроцеллюлозы в ацетоне) и *ограниченное*, приводящее к образованию набухшего полимера – студня (например, набухание целлюлозы в воде, желатина в холодной воде, вулканизованного каучука в бензоле). Студень представляет собой пространственную сетку, состоящую из связанных между собой макромолекул полимера и заполненную молекулами растворителя.

Степень ограниченности процесса набухания и возможность самопроизвольного растворения определяются соотношением энергии связи в решетке полимера и энергии сольватации полимерной цепи с учетом энтропийного фактора.

Весь процесс набухания и растворения ВМС можно условно разделить на ряд стадий

На начальной стадии система состоит из двух компонентов: полимера и низкомолекулярной жидкости. Переход а®б характеризуется интенсивным проникновением молекул низкомолекулярной жидкости в структуру полимера и сольватацией полимерной цепи, сопровождающийся  выделением теплоты (DН<0). Изменение энтропии по сравнению с энтальпийным фактором незначительно. При этом объем полимера возрастает, но общий объем системы полимер-растворитель уменьшается. Это явление называется *контракцией,* а выделение теплоты говорит о физико-химической природе процесса.

Переход б®в представляет собой начальный этап распределения макромолекул полимера по всему объему растворителя и характеризуется возрастанием энтропии системы вследствие роста числа возможных конформаций. Энтальпия системы если и изменяется, то незначительно. На данном этапе происходит обычно основное увеличение объема и массы полимера. Это результат дальнейшего проникновения молекул растворителя в полимерную сетку, ее разрыхление и связанное с этим частичное освобождение макромолекул. Отдельные макромолекулы начинают отрываться друг от друга и переходить в слой низкомолекулярной  жидкости.

Ограниченное набухание заканчивается на стадии *б* или *в* образованием студня. Дальнейшее развитие процесса – неограниченное набухание – приводит к растворению полимера, т.е. образованию раствора ВМС. Переход в®гпроисходит в результате сил диффузии и характеризуется значительным увеличением энтропии системы. При этом макромолекулы ВМС равномерно распределяются по всему объему низкомолекулярного растворителя, образуя истинный раствор. Так как растворение полимеров главным образом обусловлено ростом энтропии, то и устойчивость растворов ВМС объясняется в основном энтропийным фактором.

Набухание и, следовательно, растворение ВМС зависят от природы растворителя и полимера, строения макромолекул полимера, температуры,  присутствия электролитов, а также от рН среды (для полиэлектролитов).

Процессы набухания и растворения ВМС являются избирательными процессами. Другими словами для образования раствора ВМС необходимо его сродство с растворителем (лиофильность). Неполярные полимеры хорошо набухают (растворяются) в неполярных растворителях (каучук в бензоле или бензине) и не набухают в полярных. Полярные полимеры лучше набухают (растворяются) в полярных жидкостях (белок  в воде) и не набухают в неполярных. Ввиду сродства полимера с растворителем, при набухании и растворении большая часть растворителя “связывается” в сольватные (гидратные) оболочки. Особенно это характерно для полярных макромолекул в водной среде. И поскольку макромолекулы обладают большой поверхностью, то для неограниченного набухания (растворения) даже в лиофильнойсистеме требуется достаточное количество жидкости. Иначе процесс набухания  может остановится на стадии ограниченного набухания, т.е. образования студня.

Существенную роль  в набухании играет строение макромолекул полимера. Например, полимеры с длинными жесткими цепями и большим количеством полярных групп  хорошо набухают, но не растворяются даже в соответствующем растворителе (целлюлоза в воде). Если полимер растворяется в жидкости не достаточно хорошо, то также образуется студень.

Температура на эти процессы влияет в соответствии с принципом Ле Шателье. Поскольку набухание сопровождается выделением теплоты на первом этапе, то с повышением температуры степень набухания, а так же растворимость полимера, уменьшаются. На  второй стадии  набухание может стать эндотермическим процессом. Следовательно, в этом случае набухание с возрастанием температуры увеличивается. Например, если в холодной воде желатина набухает ограниченно, то с повышением температуры – неограничено, т.е. растворяется. При  охлаждения полученного раствора снова образуется студень. Однако скорость набухания (растворения) полимеров с увеличением температуры  растет ввиду  увеличения скорости диффузии.

Действие  ионов электролитов на набухание полярного ВМС связано с их способностью к гидратации. Поскольку анионы гидратируются больше, чем катионы, то последние влияют на набухание этих полимеров незначительно. По способности уменьшать набухание анионы располагаются в так называемый лиотропный ряд, или ряд Гофмейстера (при одном и том же катионе):

CNS– < J– < Br– <  <  Cl– < CH3COO– <

Ионы CNS– усиливают набухание вследствие того, что слабо гидратируясь, они хорошо адсорбируются на макромолекулах ВМС. А ионы  процесс набухания тормозят, так как сульфат – ионы сильнее всех анионов этого ряда гидратируются, уменьшая этим количество “свободной” (не связанной в гидратныеоболочки) воды.

Влияние рН среды особенно значительно для высокомолекулярных электролитов (белков, нуклеиновых кислот, производных целлюлозы и крахмала). Минимум набухания отмечается в изоэлектрической точке, поскольку в ней суммарный электрический заряд макромолекул белков и, соответственно, степень их гидратации минимальны. При более низких или более высоких значениях рН увеличивается ионизация функциональных групп, что приводит к расталкиванию одноименно заряженных участков полимерной цепи и её разрыхлению. Вследствие этого молекулы воды легче проникают в пространство между цепями,  что отражается навеличине набухания в сторону ее увеличения.

Примером влияния рН на набухание является отек ткани человека, вызванный пчелиным или муравьиным ядом, имеющим кислую реакцию.

Количественной характеристикой ограниченного набухания полимеров является степень набухания a, определяемая отношением приращения массы (*m – m0*) или объема (*V – V0*) полимера к его первоначальной массе *m0* (к объему *V0*):                         или   ,       (27)

где *m*– масса (*V* – объем) набухшего полимера.

Набухание полимеров сопровождается возникновением давления, которое назвали давлением набухания (» 5×105–10×105Па). Механизм его возникновения подобен механизму возникновения осмотического давления. Это давление легко обнаруживается, когда какое-либо препятствие мешает увеличению объема полимера.

**Осмотическое давление растворов ВМС**

Осмотическое давление растворов низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ определяется теоретически уравнением Вант-Гоффа:

*Росм. = CRT*,                 (29)

Осмотическое давление можно выразить и по другому:

*Росм.*,               (29а)

где *С* – *концентрация растворенного вещества в г/л*, а *М* – молярная масса растворенного вещества.

Таким образом, уравнение (29а) можно использовать для определения молярных масс.

Следует заметить, что молярные массы ВМС нельзя определить традиционным криоскопическим методом. Это объясняется тем, что разбавленные растворы ВМС в общем случае не подчиняются закону Рауля. Поэтому, кроме описанного выше осмометрического метода разработаны и другие методы определения молярных масс ВМС: химический, вискозиметрический, методы седиментации и светорассеяния растворов, метод гель-фильтрации, электрофоретические и т.д. Ни один из перечисленных методов не является универсальным, так как каждый из них можно применять только при определенном диапазоне молярных масс полимеров.

**ЛЕКЦИЯ**

1.Механизм набухания и растворения ВМС. Факторы, влияющие на набухание: температура, рН, электролиты.

2.Аномальная вязкость растворов ВМС. Вязкость крови.

3.Осмотическое давление растворов биополимеров. Онкотическое давление плазмы крови.

4.Полиэлектролиты. Изоэлектрическая точка и методы ее определения.

5.Устойчивость растворов биополимеров. Высаливание биополимеров из растворов: определение, механизм и факторы, определяющие этот процесс (температура, электролиты, неэлектролиты).

6.Застудневание растворов ВМС: механизм и факторы процесса (форма макромолекул, температура, концентрация, рН, электролиты). Свойства студней: тиксотропия и синерезис.

**Механизм набухания и растворения ВМС. Факторы, влияющие на набухание: температура, рН, электролиты.**

**РАСТВОРЕНИЕ ВМС**

Растворение высокомолекулярных веществ принято рассматривать как процесс, аналогичный смешению двух жидкостей, в котором имеет значение как энергетическое взаимодействие между молекулами растворяемого вещества и растворителя (энергетический фактор), так и действие фактора, обусловливающего равномерное распределение молекул растворенного вещества в растворе (энтропийный фактор).

Самопроизвольное растворение ВМС, равно как и всяких других веществ, должно сопровождаться уменьшением изобарного термодинамического потенциала. Согласно химической термодинамике

**G = H – T S,**

Где G - изобарно-изотермический потенциал; Н - теплосодержание или энтальпия; Т - абсолютная температура; S - энтропия.

Очевидно, чтобы уменьшился термодинамический потенциал и произошло самопроизвольное растворение высокополимера, изобарно-изотермический потенциал должен иметь отрицательное значение. Это возможно в двух случаях: а) Н < 0; б) S > 0. Первое условие (Н < 0) выполняется только тогда, когда растворение сопровождается выделением тепла системой. Это происходит в тех случаях, когда энергия образования сольватных оболочек из растворителя вокруг макромолекул больше количества энергии, необходимого для разрыва связей как между молекулами растворяемого вещества, так и молекулами растворителя.

Второе условие (S > 0) при растворении выполняется всегда, так как энтропия смешения, как правило, положительна. Исследования, произведенные в последние годы, показали, что при растворении высокополимеров энтропия смешения обычно значительно превышает идеальную энтропию. Это объясняется тем, что при растворении высокополимеров возрастает возможность движения в растворе отдельных участков (сегментов) гибких цепных молекул, причем, каждая может осуществлять большое число конфигураций. В предельно разбавленном растворе, когда макромолекулы будут находиться на значительном расстояниях друг от друга, они могут практически принимать любые конфигурации. Таким образом, при растворении ВМС система переходит из менее вероятного в более вероятное состояние и соответственно вероятностная функция, характеризующая процесс (энтропия), должна возрастать.

Благодаря аномально большим значениям энтропии, при растворении многих высокополимеров энтропийный фактор играет решающую роль, особенно при растворении полимеров с неполярными молекулами, когда растворение сопровождается поглощением тепла (Н > 0).

**Первой стадией** растворения высокомолекулярных веществ с линейными молекулами, в отличие от растворения низкомолекулярных веществ, является набухание. При набухании высокополимер поглощает низкомолекулярный растворитель, значительно увеличивается в весе и в объеме без потери микроскопической однородности. Объем ВМС при набухании может увеличиваться до 1000-1500 %.

С набуханием не следует смешивать процесс капиллярного поглощения растворителя, при котором жидкость заполняет микропустоты, имеющиеся в твердом теле. Размеры твердого тела при этом обычно не увеличиваются.

Например, такие вещества с жесткой пространственной структурой, пронизанные большим числом капилляров, как силикагели (туф, пемза, искусственные пермутиты и т.п.) поглощают большое количество воды, но этот процесс называют не набуханием, а оводнением. Механизм этого явления ничего общего с набуханием не имеет.

Причиной набухания является диффузия молекул растворяемого вещества и, наоборот, молекул растворителя в высокомолекулярное вещество. Последнее связано с тем, что молекулы аморфных ВМС обычно упакованы неплотно, расстояния между ними в результате теплового движения увеличиваются и в пустоты могут проникнуть маленькие молекулы растворителя. Так как последние более подвижны, то сначала происходит, главным образом, диффузия молекул растворителя в высокополимер; это сопровождается увеличением объема последнего и когда связь между макромолекулами будет ослаблена, они также начинают диффундировать в среду и образуется однородный истинный раствор. Так набухают каучуки в бензоле, нитроцеллюлоза в ацетоне, белок в воде. Чем больше молекулярный вес ВМС, тем медленнее идет процесс набухания и растворения. Имеет значение форма и размеры молекулы. Например, высокополимеры со сферическими молекулами при растворении не набухают или набухают очень слабо. Это указывает, что диффузия не может рассматриваться как единственный фактор, управляющий набуханием. В данном случае малая когезионная энергия ВМС со сферическими частицами облегчает их растворение.

Описанная картина набухания ВМС с линейными макромолекулами имеет место тогда, когда энергетическое взаимодействие между молекулами растворяемого вещества и растворителя незначительно или практически равно нулю, т.е. когда растворение и набухание носит чисто энтропийный характер (например при растворении каучуков в углеводах). Если же молекулы растворителя энергетически взаимодействуют с молекулами ВМС, как, например при растворении желатина в воде, то механизм растворения усложняется. В этом случае первой стадией является сольватация макромолекул в результате диффузии в ВМС растворителя. Эта стадия характеризуется выделением тепла и упорядоченным расположением молекул растворителя около макромолекул. В результате упорядоченного расположения молекул растворителя в первой стадии растворения энтропия системы обычно даже понижается. Значение этой стадии растворения сводится к разрушению связей между отдельными макромолекулами, вследствие чего цепи становятся свободными и способными совершать тепловое движение в целом.

Второй стадией является набухание или растворение, обусловленное чисто энтропийными причинами.

Набухание не всегда завершается растворением. Во многих случаях после достижения известной степени набухания процесс прекращается. Причина такого явления заключается в том, что ВМС и растворитель способны смешиваться ограниченно. В результате после установления равновесия система будет состоять из двух фаз: насыщенного раствора высокополимера в растворителе (собственно раствор) и насыщенного раствора растворителя в (гель, студень). Этот случай ограниченного набухания имеет много общего с ограниченным растворением двух низкомолекулярных жидкостей. Примером ограниченного набухания является набухание при комнатной температуре поливинилхлорида а ацетоне, желатина и целлюлозы в воде.

Ограниченное набухание при изменении условий опыта часто переходит в неограниченное. Так, например, желатина и агар-агар, набухающие ограниченно в холодной воде, в теплой воде набухают неограниченно.

Набухание характеризуется **степенью набухания**, величина которой определяется количеством жидкости в граммах поглощаемой на данной стадии набухания и при данной температуре одним граммом высокополимера:

α = (m2-m1)/m1

где m1 масса полимера до набухания; m2 - его масса после набухания.

**ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ НАБУХАНИЕ**

Степень и скорость набухания полимеров зависит от ряда факторов: температуры, давления, величины pH среды, присутствия веществ, в особенности электролитов, степени измельченности полимера и «возраста» полимера.

Скорость набухания с повышением температуры растет, а степень предельного набухания уменьшается, если процесс набухания сопровождается выделением тепла.

С ростом внешнего давления степень набухания всегда повышается, что вытекает из принципа Ле-Шателье, если учитывать, что суммарный объем системы из растворителя и растворяемого вещества при набухании уменьшается.

Влияние pH среды на набухание хорошо изучено для белков и целлюлозы: минимум набухания лежит в области изоэлектрической точки (например для желатины при pH=4,7), по ту и другую сторону, от которой степень набухания возрастает и, достигнув максимумов, вновь начинает уменьшаться.

Такое влияние pH на набухание связано с тем, что в изоэлектрической точке заряд макромолекул белков минимален, а вместе с этим минимальна и степень гидратации белковых ионов.

Влияние электролитов также хорошо изучено для белков и целлюлозы. На процесс набухания оказывают влияние, главным образом, анионы, причем влияние последних своеобразно. Одни из них усиливают набухание, другие ослабляют. Это дало возможность все анионы расположить в закономерный ряд, получивший название лиотропного ряда набухания, или ряда Гофмейстера (по имени ученого, впервые открывшего это явление в 1891 г.):

Роданид > иодид > бромид > нитрат > хлорат.

Хлорид > ацетат > цитрат > тартрат > сульфат.

В первом ряду все анионы усиливают набухание в нисходящем порядке, т. е. максимальное усиление (для желатины вплоть до перехода набухания в полное растворение даже при комнатной температуре) дают роданид CNS- и иодид I-, а наименьшее – хлорат CIO3. Во втором ряду первый анион – хлорид CI- занимает переходное положение, а последующие анионы не только не усиливают набухания, а наоборот, все более тормозят этот процесс, причем максимальное в этом смысле влияние оказывает сульфат - ионSO42-.

Такое действие анионов на набухание в полной мере проявляется только тогда, когда растворы электролитов достаточно концентрированы, а среда является нейтральной или слабощелочной. В кислой среде все анионы уменьшают набухание.

Измельчение высокополимера, приводящее к увеличению его общей поверхности, увеличивает скорость набухания.

Набухание является процессом экзотермическим. Тепловой эффект процесса получил название **теплоты набухания**. Определение теплоты набухания имеет большое значение характеристики степени сольватации высокополимеров.

Представляет особый интерес вопрос о формах, в которых растворитель существует в набухших высокополимерах. Так, для воды, как растворителя, различают две основные формы ее существования в набухших полимерах: связанную, иначе – **гидратационную** воду и воду **свободную** (несвязанную) - **капиллярную**. Особую разновидность связанной воды представляет кристаллизационная вода в кристаллогидратах.

В зависимости от природы полимера, температуры, давления изменяется не только общее количество связанной воды при набухании, но связанная вода в полимерах обладает и особыми физическими свойствами, отличными от свойств обычной воды. Так, ее плотность достигает 2 г/см3, т. е. почти в два раза больше чем у обычной воды, диэлектрическая постоянная вместо 81 имеет значение около 2,2 что обусловливает ее пониженную способность растворять электролиты и полярные неэлектролиты; изменяются упругость пара и температура замерзания.

Набухание ВМВ всегда сопровождается характерным явлением - **давлением набухания**, которое в отдельных случаях достигает десятков и сотен атмосфер. Это давление эквивалентно внешней по отношению к системе силе, которую нужно приложить, чтобы задержать увеличение объема набухающего полимера. Разрушительное действие такого давления подтверждается следующим примером. Корни растений произрастающих горах и предгорьях проникая в трещины в породах, набухают под давлением попадающей сюда воды, в результате чего трещиноватость пород увеличивается и горные породы разрушаются.

Набухание играет исключительно важную роль как в повседневной жизни человека, так и во многих технологических процессах. Например, перевод пищевых продуктов в усвояемое организмом состояние сводится в основном к процессам набухания.

В физиологических процессах, протекающих в растительных и животных организмах, набухание так же имеет большое значение. Зерно, прежде чем взойдет, должно набухнуть. Благодаря набуханию поддерживается определенное состояние клеток в организме.

Нельзя себе представить без набухания производство клеящих веществ, обуви и кожгалантереи, процесс изготовления пироксилиновых порохов, затвердевание (схватывание) цемента и т.д.

**Аномальная вязкость растворов ВМС. Вязкость крови.**

**Вязкость** (внутреннее трение) – мера сопротивления среды движению. По характеру вязкого течения жидкостные дисперсные системы делятся на две группы: 1) **бесструктурные системы** (ньютоновские), частицы которых более или менее свободны и почти не взаимодействуют друг с другом (растворы низкомолекулярных веществ, разбавленные эмульсии, суспензии и золи);2) **структурированные системы**(неньютоновские) — содержат частицы, взаимодействующие друг с другом и с дисперсионной средой (растворы ВМС, концентрированные эмульсии и суспензии). Системы первой группы подчиняются законам Пуазейля и Ньютона: количество жидкости, протекающей через капилляр в единицу времени, изменяется прямо пропорционально давлению, а коэффициент вязкости является величиной постоянной и не зависит от градиента скорости или давления, приложенного к капиллярному вискозиметру. Структурированные системы не подчиняются законам Пуазейля и Ньютона. Вычисленная по соответствующему уравнению вязкость таких систем имеет переменное значение и является функцией градиента скорости. У таких систем, чем выше давление, под которым происходит истечение жидкости по капилляру, тем больше скорость истечения, т. е. тем ниже величина вязкости, найденная опытным путем. При рассмотрении поведения структурированных систем речь идет о кажущейся, или эффективной вязкости, так как истинная вязкость жидкости от скорости истечения не зависит. Аномальное вязкое течение жидких систем второй группы обусловлено возникновением в их объеме внутренних структур.

Наиболее благоприятные условия для образования таких структур наблюдается в растворах ВМС, так как в большинстве случаев макромолекулы ВМС имеют линейное строение, причем длина их намного превышает размеры в других направлениях. Даже при небольшой концентрации раствора под влиянием межмолекулярных сил макрочастицы непрочно сцепляются и переплетаются друг с другом, образуя пространственную молекулярную сетку-каркас, препятствующую истечению раствора по капилляру вискозиметра. С повышением давления рыхлый молекулярный каркас разрушается, нити макромолекул распрямляются и ориентируются своей длинной осью в направлении потока, в результате чего понижается гидродинамическое сопротивление и увеличивается скорость истечения раствора. Вычисленная по уравнению Ньютона или Пуазейля вязкость падает с увеличением приложенного давления до тех пор, пока не произойдет достаточно полная ориентация частиц. При дальнейшем повышении давления скорость истечения в некотором интервале значений градиента скорости не изменяется, а затем начинает возрастать вследствие перехода ламинарного истечения жидкости в турбулентное. Аналогичная зависимость вязкости от скорости течения наблюдается у концентрированных эмульсий и суспензий с палочкообразной, эллипсоидной или пластинчатой формами частиц. Капельки дисперсной фазы в эмульсиях с возрастанием приложенного давления и увеличением скорости истечения удлиняются, превращаясь из шариков в эллипсоиды. Это облегчает истечение и ведет к понижению вязкости. Таким образом, **вязкость растворов ВМС связана** с формой и структурой макромолекул, а также характером межмолекулярных взаимодействий как внутри макромолекул, так и между ними. Особенности вязкости растворов ВМС объясняются изменением во времени конформации макромолекул, взаимодействием их между собой, образованием ассоциатов и структурированием системы в целом. Это необходимо учитывать при работе с биологическими средами и при описании их движения в организме, особенно в капиллярах. По результатам вискозиметрического определения можно ввести коррекцию в лечение. Управление реологическими характеристиками с помощью лекарственных препаратов представляет собой важную задачу и может быть использовано при лечении ряда заболеваний.

В растворах высокомолекулярных соединений обнаруживается **аномальная вязкость**. Она очень высока, непропорционально увеличивается с возрастанием концентрации ВМС в растворе и уменьшается с увеличением давления на протекающую жидкость. Причины аномалии вязкости заключаются в наличии структурной вязкости у подобных систем. **Структурная вязкость** - это дополнительная вязкость, обусловленная добавочным сопротивлением течению со стороны внутренних надмолекулярных пространственных структур - сеток, нитей, крупных капель эмульсий. Большая вязкость этих растворов зависит от степени сродства между молекулами: силы сцепления гидрофильных молекул белков и полисахаридов с молекулами воды очень высоки, и вязкость их даже в очень разбавленных растворах также будет высокой. Объем свободного растворителя уменьшается, потому что часть его оказывается локализованной (включенной) в петлях структур. Особенно сильно это свойство проявляется у полимеров с длинными линейными макромолекулами, например: у каучука. Это обусловлено тем, что цепь макромолекулы располагается во многих слоях жидкости и, сшивая их за счет межмолекулярных взаимодействий, препятствует перемещению относительно друг друга. С повышением температуры вязкость растворов ВМС может изменяться по-разному. Если раствор образован сильно разветвленными молекулами, то вязкость раствора понижается с увеличением температуры вследствие уменьшения возможности структурирования. Вязкость растворов, содержащих длинные неразветвленные молекулярные цепи, с повышением температуры может повышаться из-за увеличения интенсивности движения фрагментов макромолекулы, что препятствует ориентации макромолекулы в потоке. На вязкость растворов ВМС сильное влияние оказывают малые добавки некоторых минеральных веществ.

**Осмотическое давление растворов биополимеров. Онкотическое давление плазмы крови.**

**Осмотическое давление** — избыточное гидростатическое давление на [раствор](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80), отделённый от чистого [растворителя](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80%D0%B8%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C) [полупроницаемой мембраной](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A7%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%BE_%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%BD%D0%B8%D1%86%D0%B0%D0%B5%D0%BC%D0%B0%D1%8F_%D0%BC%D0%B5%D0%BC%D0%B1%D1%80%D0%B0%D0%BD%D0%B0), при котором прекращается [диффузия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B8%D1%84%D1%84%D1%83%D0%B7%D0%B8%D1%8F) растворителя через мембрану ([осмос](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D1%81%D0%BC%D0%BE%D1%81)). Это давление стремится уравнять концентрации обоих растворов вследствие встречной диффузии молекул растворённого вещества и растворителя.

Мера градиента осмотического давления, то есть различия водного потенциала двух растворов, разделённых полупроницаемой мембраной, называется [тоничностью](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%BE%D0%BD%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C). Раствор, имеющий более высокое осмотическое давление по сравнению с другим раствором, называется гипертоническим, имеющий более низкое — гипотоническим.

Осмотическое давление может быть весьма значительным. 

Взаимодействие [эритроцитов](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D1%80%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%BE%D1%86%D0%B8%D1%82) с растворами в зависимости от их осмотического давления.

Если же подобный раствор находится в замкнутом пространстве, например, в [клетке](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BB%D0%B5%D1%82%D0%BA%D0%B0) [крови](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%80%D0%BE%D0%B2%D1%8C), то осмотическое давление может привести к разрыву клеточной мембраны. Именно по этой причине [лекарства](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B5%D0%BA%D0%B0%D1%80%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B0), предназначенные для введения в кровь, растворяют в [изотоническом растворе](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B8%D0%B7%D0%B8%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80), содержащем столько [хлорида натрия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%BB%D0%BE%D1%80%D0%B8%D0%B4_%D0%BD%D0%B0%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F) (поваренной соли), сколько нужно, чтобы уравновесить создаваемое клеточной жидкостью осмотическое давление. Если бы вводимые лекарственные препараты были изготовлены на воде или очень сильно разбавленном (гипотоническом по отношению к [цитоплазме](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A6%D0%B8%D1%82%D0%BE%D0%BF%D0%BB%D0%B0%D0%B7%D0%BC%D0%B0)) растворе, осмотическое давление, заставляя воду проникать в клетки крови, приводило бы к их разрыву. Если же ввести в кровь слишком концентрированный раствор хлорида натрия (3-5-10 %, гипертонические растворы), то вода из клеток будет выходить наружу, и они сожмутся. В случае [растительных](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D1%8F) клеток происходит отрыв [протопласта](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D1%80%D0%BE%D1%82%D0%BE%D0%BF%D0%BB%D0%B0%D1%81%D1%82)от [клеточной оболочки](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BB%D0%B5%D1%82%D0%BE%D1%87%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D0%BE%D0%B1%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D1%87%D0%BA%D0%B0), что называется [плазмолизом](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BB%D0%B0%D0%B7%D0%BC%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D0%B7). Обратный же процесс, происходящий при помещении сжавшихся клеток в более разбавленный раствор, — соответственно, [деплазмолизом](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B5%D0%BF%D0%BB%D0%B0%D0%B7%D0%BC%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D0%B7).

Величина осмотического давления, создаваемая раствором, зависит от количества, а не от химической природы растворенных в нём веществ (или [ионов](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BE%D0%BD), если молекулы вещества диссоциируют), следовательно, осмотическое давление является [коллигативным свойством раствора](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BB%D0%BB%D0%B8%D0%B3%D0%B0%D1%82%D0%B8%D0%B2%D0%BD%D1%8B%D0%B5_%D1%81%D0%B2%D0%BE%D0%B9%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B0_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B2). Чем больше [концентрация вещества в растворе](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BD%D1%86%D0%B5%D0%BD%D1%82%D1%80%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B2), тем больше создаваемое им осмотическое давление. Это правило, носящее название закона осмотического давления, выражается простой формулой, очень похожей на некий закон [идеального газа](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%B4%D0%B5%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%B3%D0%B0%D0%B7):

,

где i — [изотонический коэффициент](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%B7%D0%BE%D1%82%D0%BE%D0%BD%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D0%BA%D0%BE%D1%8D%D1%84%D1%84%D0%B8%D1%86%D0%B8%D0%B5%D0%BD%D1%82) раствора; C — [молярная концентрация](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D1%8F%D1%80%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D0%BA%D0%BE%D0%BD%D1%86%D0%B5%D0%BD%D1%82%D1%80%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F) раствора, выраженная через комбинацию основных [единиц](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%95%D0%B4%D0%B8%D0%BD%D0%B8%D1%86%D0%B0_%D0%B8%D0%B7%D0%BC%D0%B5%D1%80%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D1%8F) [СИ](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%98), то есть, в моль/м3, а не в привычных моль/л; R — [универсальная газовая постоянная](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A3%D0%BD%D0%B8%D0%B2%D0%B5%D1%80%D1%81%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D0%B3%D0%B0%D0%B7%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D1%8F_%D0%BF%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%8F%D0%BD%D0%BD%D0%B0%D1%8F); T — термодинамическая [температура](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D0%BC%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D0%B0#.D0.95.D0.B4.D0.B8.D0.BD.D0.B8.D1.86.D1.8B_.D0.B8_.D1.88.D0.BA.D0.B0.D0.BB.D0.B0_.D0.B8.D0.B7.D0.BC.D0.B5.D1.80.D0.B5.D0.BD.D0.B8.D1.8F_.D1.82.D0.B5.D0.BC.D0.BF.D0.B5.D1.80.D0.B0.D1.82.D1.83.D1.80.D1.8B) раствора.

Это показывает также схожесть свойств частиц растворённого вещества в [вязкой](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D1%8F%D0%B7%D0%BA%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C) среде [растворителя](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80%D0%B8%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C) с частицами идеального газа в [воздухе](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%BE%D0%B7%D0%B4%D1%83%D1%85). Правомерность этой точки зрения подтверждают опыты [Ж. Б. Перрена](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B5%D1%80%D1%80%D0%B5%D0%BD%2C_%D0%96%D0%B0%D0%BD_%D0%91%D0%B0%D1%82%D0%B8%D1%81%D1%82) ([1906](https://ru.wikipedia.org/wiki/1906)): распределение частичек [эмульсии](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BC%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%81%D0%B8%D1%8F) [смолы](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BC%D0%BE%D0%BB%D0%B0) [гуммигута](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%83%D0%BC%D0%BC%D0%B8%D0%B3%D1%83%D1%82) в толще воды в общем подчинялось [закону Больцмана](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D1%81%D0%BF%D1%80%D0%B5%D0%B4%D0%B5%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5_%D0%91%D0%BE%D0%BB%D1%8C%D1%86%D0%BC%D0%B0%D0%BD%D0%B0).

Осмотическое давление, которое зависит от содержания в растворе белков, называется онкотическим (0,03 — 0,04 атм.). При длительном голодании, болезни почек концентрация белков в крови уменьшается, онкотическое давление в крови снижается и возникают онкотические отёки: вода переходит из сосудов в ткани, где πОНК больше. При гнойных процессах πОНК в очаге воспаления возрастает в 2-3 раза, так как увеличивается число частиц из-за разрушения белков. В организме осмотическое давление должно быть постоянным (≈ 7,7 [атм](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%82%D0%BC).). Поэтому пациентам вводят изотонические растворы (растворы, осмотическое давление которых равно πПЛАЗМЫ ≈ 7,7 атм. (0,9 % NaCl — физиологический раствор, 5 % раствор глюкозы). Гипертонические растворы, у которых π больше, чем πПЛАЗМЫ, применяются в медицине для очистки ран от гноя (10% NaCl), для удаления аллергических отёков (10%[CaCl2](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%BB%D0%BE%D1%80%D0%B8%D0%B4_%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%86%D0%B8%D1%8F), 20%[глюкоза](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%BB%D1%8E%D0%BA%D0%BE%D0%B7%D0%B0)), в качестве слабительных лекарств ([Na2SO4∙10H2O](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%BB%D0%B0%D1%83%D0%B1%D0%B5%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0_%D1%81%D0%BE%D0%BB%D1%8C), [MgSO4∙7H2O](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D0%B3%D0%BB%D0%B8%D0%B9%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D1%81%D0%BE%D0%BB%D1%8C)).

**Полиэлектролиты. Изоэлектрическая точка и методы ее определения.**

**Полиэлектролиты** - это полимеры, звенья которых содержат функциональные группы, способные к электролитической диссоциации (ионогенные группы).

Такие высокомолекулярные электролиты, или полиэлектролиты, по природе содержащихся в них ионогенных групп можно разделить на три категории:

1. Полиэлектролиты, содержащие кислотную группу, напримерили

Группу содержат гуммиарабик, альпинаты, растворимый крахмал, а группу  - агар.

2. Полиэлектролиты, содержащие основную группу, например . Такие вещества в природе не встречаются, но могут быть синтезированы.

3. Полиэлектролиты, содержащие одновременно как кислотную, так и основную группы (полиамфолиты). Сюда следует отнести белки, содержащие группы и . В последнее время получены синтетические полиамфолиты, например сополимеры акриловой кислоты и винилпиридина, глютаминовой кислоты и лизина.

В зависимости от природы ионогенных групп полиэлектролиты, как и низкомолекулярные электролиты, могут быть сильными и слабыми. К числу сильных поликислот относятся, например,



Примером слабых поликислот могут служить:



Слабые полиоснования:



Соли поликислот и полиоснований, как правило, представляют собой сильные полиэлектролиты.

Полиэлектролиты, в макромолекулах которых содержатся как ки­слотные, так и основные группы, называют амфотерными или **полиамфолитами**. Типичный пример полиамфолита - сополимер 2-метил-5-винилпиридина и акриловой кислоты.

Линейные полиэлектролиты широко используются в различных отраслях техники в качестве флокулянтов и коагулятов дисперсных систем, например, для осветления отработанных и мутных вод, для стабилизации коллоидов, в частности эмульсий и пен, для структурирования почв и грунтов. Они находят применение при крашении и отделке волокон, при отделке и упрочнении бумаги, используются как загустители в пищевой и фармацевтической промышленности. Сшитые полиэлектролиты служат ионообменными материалами и комплексонами и т.д.

К полиамфолитам относят такие биологически важные высокомолекулярные соединения, как белки и нуклеиновые кислоты. Белки представляют собой сополимеры различных (до 20 видов) -аминокислот и имеют общую формулу



Где  - заместители, некоторые из них содержат кислотные и основные группы.

Полиэлектролиты сочетают некоторые важнейшие свойства неионогенных полимеров и низкомолекулярных электролитов. Так, растворы полиэлектролитов, как и растворы других полимеров, обладают аномально высокой вязкостью и, подобно растворам простых электролитов, хорошо проводят электрический ток. В то же время реологические и электрохимические свойства полиэлектролитов в растворах характеризуются рядом особенностей, отличающих их как от растворов неионогенных (незаряженных) полимеров, так и от растворов низкомолекулярных электролитов.

Все специфические свойства полиэлектролитов проявляются лишь в условиях, когда их макромолекулы несут локально нескомпенсированные заряды. Эти свойства в основном определяются взаимодействием заряженных групп полиионов между собой и с окружающими их низкомолекулярными противоионами. Поэтому наибольший интерес для практики представляют водные растворы полиэлектролитов, в которых происходит электролитическая диссоциация соответствующих функциональных групп, входящих в состав звеньев молекулярных цепей.

Полиамфолиты, макромолекулы которых содержат одновременно и кислотные и основные группы, в зависимости от pH среды могут вести себя либо как поликислоты, либо как полиоснования.

В кислой среде (при низких значениях pH) диссоциация кислотных групп подавлена, а в результате протонизации основных групп макромолекула превращается в поликатион, т.е. приобретает положительный заряд. В щелочной среде (при высоких значениях pH), наоборот, диссоциируют кислотные группы и макромолекула приобретает отрицательный заряд. В промежуточной области макромолекулы представляют собой биполярные ионы. Эти превращения могут быть проиллюстрированы следующей схемой.

Значение pH раствора полиамфолита, при котором средний суммарный заряд на цепях макромолекул равен нулю, называют изоэлектрической точкой (ИЭТ). Величина ИЭТ не зависит от концентрации полиамфолита и является одной из характеристик свойств полиамфолита.

На различии в величине ИЭТ основано фракционирование смесей белков методом электрофореза: молекулы в изоэлектрическом состоянии не участвуют в электрофорезе, так как их суммарный заряд равен нулю.

Обычно ИЭТ определяют с помощью электрокинетических методов (например, электрофореза), иногда косвенным путем по изменению свойств, связанных с зарядом макромолекул. Так, значения степени набухания макромолекул, растворимости полиамфолитов, осмотического давления и вязкости их водных растворов в ИЭТ проходят через минимум. Вязкость в ИЭТ минимальна, поскольку вследствие взаимного притяжения присутствующих в равном количестве противоположно заряженных групп полимерная цепь принимает форму плотного клубка, менее всего препятствующего течению жидкости.

При удалении от ИЭТ цепь полиамфолита приобретает суммарный положительный заряд (в кислой среде) или отрицательный (в щелочной) заряд и из-за взаимного отталкивания одноименно заряженных звеньев разворачивается. Распрямленная макромолекула разными своими частями оказывается в слоях жидкости, движущихся с разными скоростями. Молекула полимера при этом испытывает действие момента сил, который заставляет её вращаться, что приводит к дополнительной затрате энергии, а, следовательно, к увеличению вязкости раствора.

При очень больших и очень малых значениях pH из-за увеличения ионной силы раствора происходит экранирование электростатических взаимодействий ионов, макромолекулы снова могут сворачиваться в относительно плотные клубки, что приводит к уменьшению вязкости растворов.

В лабораторном практикуме студенты обычно исследуют влияние pH среды на вязкость водных растворов желатины (полиамфолита) с целью определения его изоэлектрической точки. В кислой среде, при pH<4.8 (например, в разбавленном растворе HCl), подавлена диссоциация групп -COOH, а группы  протонируются в -. Молекулы желатина приобретают положительный заряд. В щелочной среде (например, в разбавленном растворе NaOH) происходит диссоциация групп -COOH с образованием . Молекулы желатина приобретают суммарный отрицательный заряд. Как было описано выше, изменение заряда макромолекул приводит к изменению их конформаций и тем самым - к изменению вязкости растворов. Наименьшая вязкость растворов полиамфолитов наблюдается в ИЭТ, для желатины ИЭТ соответствует pH = 4.8 (кислая среда). Это объясняется тем, что группы -COOH имеют большую склонность к диссоциации, чем группы  к протонированию, т.е. белки - более сильные кислоты, чем основания. А это означает, что для достижения ИЭТ в растворе желатина требуется избыток кислоты (pH<7) для подавления ионизации карбоксильных групп.

**Устойчивость растворов биополимеров. Высаливание биополимеров из растворов: определение, механизм и факторы, определяющие этот процесс (температура, электролиты, неэлектролиты).**

Растворы высокомолекулярных соединений – термодинамически устойчивые системы. Их устойчивость обусловлена не только хорошим сродством полимера с растворителем (лиофильностью), но в значительной степени конформационными возможностями полимерной цепи, то есть энтропийным фактором. Следовательно, нарушить устойчивость растворов полимеров возможно или уменьшением количества “свободного” растворителя или уменьшением энтропийного фактора. Первое достигается добавлением к раствору ВМС десольватирующих веществ, например, добавлением к водному раствору полимера – электролита. Понижение энтропийного фактора возможно за счет образования межмолекулярных связей, например, при увеличении концентрации полимера в растворе.

**Высаливание.**Процесс выделения ВМС из раствора при добавлении в раствор десольватирующих веществ (электролитов или неэлектролитов) называется высаливанием. Это явление не следует отождествлять с коагуляцией коллоидных систем. Например, коагуляция гидрозолей происходит при введении сравнительно небольших количеств электролита и представляет собой в основном необратимое явление. Высаливание же из водного раствора полимера происходит при добавлении относительно больших количеств электролита, не подчиняется правилу Шульце-Гарди и является вполне обратимым процессом – при добавлении избытка растворителя или после удаления из системы электролита (промыванием или диализом) высокомолекулярное вещество снова растворяется.

Различен и механизм обоих явлений. Коагуляция золей электролитами происходит в результате адсорбции ионов электролита и сжатия ДЭС коллоидных частиц при уменьшении агрегативной устойчивости системы. Выделение же ВМС из раствора при добавлении электролита объясняется уменьшением способности воды растворять полимер ввиду связывания её молекул гидратирующимися ионами электролита. Поэтому в первом случае достаточно незначительного количества электролита, а во втором – необходимо большое.

Добавление к системе с выпавшим ВМС растворителя (воды) восстанавливает сольватную (гидратную) оболочку полимера вследствие повышения количества “свободного” растворителя. Другими словами, растворителя хватает для восстановления сольватных (гидратных) оболочек макромолекул, а также для растворения полимера.

Из сказанного следует, что чем больше ион способен связывать растворитель, тем больше он будет уменьшать способность среды растворять высокомолекулярное вещество и, следовательно, высаливающее действие ионов соответствует их порядку в лиотропном ряду. Так катионы по мере уменьшения их высаливающего действия распологаются в ряд:

Li+ > Na+ > K+ > Rb+ > Cs+

Подобный же ряд анионов имеет вид:

SO42–> CH3COO– > Cl– > NO3– > Br– > I– > CNS–

Следует отметить, что обычно более сильный высаливающий эффект вызывают анионы.

Высаливание полимера путем добавления неэлектролитов принципиально не отличается от выделения ВМС из раствора электролитом. Обычно это жидкость, которая растворяет полимер хуже, чем растворитель. Например, для белка – это спирт, а для каучука – ацетон.

Высаливание является одним из методов фракционирования высокомолекулярных веществ, поскольку способность этих соединений выделяться из раствора весьма сильно зависит от их химической природы и резко возрастает с увеличением относительной молекулярной массы. Особенно широкое применение фракционирование с помощью высаливания приобрело для разделения белков. Чаще всего для высаливания белков используется сульфат аммония. Эта соль отличается хорошей растворимостью, мало изменяющейся при понижении температуры. Применяя водные растворы сульфата аммония разной концентрации, добиваются фракционированного осаждения белков: белки с большей относительной молекулярной массой осаждаются при добавлении растворов сульфата аммония малых концентраций и наоборот. При этом высаливание электролитом часто сочетают с введением в систему неэлектролита и охлаждением раствора.

Высаливание белков целесообразно проводить при значении pH среды, близком к изоэлектрической точке. При значениях рН больше или меньше ИЭТ возрастает заряд, вследствии чего молекулы растворителя активнее разрыхляют полимерную сетку, увеличивая устойчивость системы.

**Застудневание растворов ВМС: механизм и факторы процесса (форма макромолекул, температура, концентрация, рН, электролиты). Свойства студней: тиксотропия и синерезис.**

**Застудневание.** Ранее указывалось, что при ограниченном набухании образуется студень, который представляет собой пространственную сетку из макромолекул полимера, заполненную молекулами растворителя. Однако, может происходить и обратный процесс, когда раствор полимера переходит в состояние студня. Этот процесс называется застудневанием или желатинированием.

Сетчатые (пространственные) структуры формируются в студнях в результате возникновения водородных связей, электростатических взаимодействий или более прочных химических связей между различными участками макромолекул. Если эти связи в студне являются водородными или электростатическими, то прочность его мала и он легко разрушается. Примером таких систем служат студни желатины и агар-агара.

Процесс застудневания протекает в течение определенного промежутка времени не только при комнатной температуре, но и при более низких температурах. Время, необходимое для формирования рыхлых сетчатых структур студней, называется периодом созревания.

На процесс застудневания существенно влияют размеры и разветвленность макромолекул полимеров. Особенно легко образуют студни высокомолекулярные соединения, у которых длина макромолекул достигает несколько тысяч ангстрем и в тысячи раз превышает их поперечные размеры.

Более концентрированные растворы ВМС при прочих равных условиях легче дают студни, чем разбавленные. Например, растворы желатины с массовой долей ее 2% и более легко превращаются в студни при комнатной температуре. Растворы с меньшей массовой долей (0,5–1%) образуют не устойчивые студни, которые плохо сохранят форму; а еще более разбавленные не желатинируются вовсе. Зависимость процесса образования студня от концентрации объясняется тем, что в более концентрированных растворах уменьшается расстояние между макромолекулами и поэтому увеличивается число их столкновений и облегчается образование структур за счет их сцепления активными центрами.

Повышение температуры способствует усилению поступательного и колебательного движения макромолекул и благоприятствует разрыву связей между ними, что затрудняет застудневание. При понижении температуры ускоряется агрегация макромолекул полимера и процесс застудневания идет легче. Поэтому растворы, не застудневающие при комнатной температуре, в случае ее понижения образуют твердые студни.

Электролиты по-разному влияют на скорость застудневания: одни – ускоряют, другие – замедляют, а некоторые – даже исключают возможность перехода  ВМС в студень. На застудневание главным образом влияют анионы. Экспериментально установлено, что соли серной и уксусной кислот ускоряют процесс застудневания, хлориды и иодиды замедляют, а роданиды приостанавливают его. По мере уменьшения действия анионов на процесс застудневания они располагаются в следующий ряд:

> CH3COO– > Cl– > N > Br– > J– > CNS–

Различия в указанных свойствах электролитов объясняются степенью их гидратации, которая уменьшается у анионов слева направо в этом ряду. Замедляющее действие анионов на процесс застудневания наблюдается, начиная с хлорид-иона.

Застудневание лучше всего протекает при рН раствора, соответствующем изоэлектрической точке белка.

Студни являются гомогенными системами, которые обладают упругими свойствами, нетекучи и способны сохранять форму. Упругость студней определяется прочностью и гибкостью макромолекулярной сетки, а также свойствами ориентированных слоев молекул растворителя. Особенно характерно это для полярных макромолекул в водной среде. Гидратные оболочки, окружающие полярные группы, создают упругую водную сетку. Таким образом, жидкость, заполняющую сетку студня, можно условно разделить на две части: “свободную” и “связанную”, входящую в состав сольватных оболочек.

Связанная вода обладает особыми свойствами: большей плотностью, пониженной температурой замерзания (до –150), потерей растворяющей способности и т.д. Связанная вода студней играет большую роль в нашей жизни, поскольку присутствие ее в почве, растениях, во всех живых организмах обеспечивает морозоустойчивость, поддерживает “водные запасы”, определяет морфологические структуры клеток и тканей.

При старении студни теряют гомогенность. Это явление называют синерезисом. Он сопровождается уплотнением пространственной структурной сетки и уменьшением объема студня за счет выделения жидкой фазы. Примеры синерезиса – отделение сыворотки при свертывании крови, при скисании молока и др. Студни не способны восстанавливать свою структуру.

Из-за наличия пространственной сетки в студнях отсутствует перемешивание. Поэтому в них реагирующие вещества соприкасаются в результате медленной диффузии и химические реакции имеют свои особенности, в частности, специфически протекают реакции осаждения. Например, если в студень желатины заранее ввести некоторое количество дихромата калия, а затем добавить более концентрированный раствор нитрата серебра, то возникает окрашенный осадок дихромата серебра:

1. K2Cr2O7+ 2AgNO3=Ag2Cr2O7+ 2KNO3

При стоянии в результате диффузии нитрата серебра осадок распространяется в глубь студня, но не сплошной массой: возникают периодические зоны осадка, отделенные друг от друга совершенно прозрачными промежутками. Эти реакции получили название периодических. Их впервые наблюдал немецкий химик Р. Лизенганг (1886).

Периодическими реакциями объясняют сложное распределение окраски многих минералов, генерацию нервных импульсов, мышечные сокращения, сложное строение камней, образующихся в почках, печени и желчном пузыре.

**Коацервация.** При нарушении устойчивости раствора белка или полисахарида возможно образование коацервата – новой жидкой фазы, обогащенной биополимером. Коацерват может выделяться в виде капель или образовывать сплошной слой, что приводит к расслаиванию системы на две фазы. Одна из фаз представляет собой раствор ВМС в растворителе, а другая – раствор растворителя в высокомолекулярном веществе.

Коацервацию можно вызвать изменением температуры, pH среды или введением низкомолекулярных веществ.

Наиболее изучена коацервация белков и полисахаридов в водных растворах. Л.И. Опарин считал, что коацерваты сыграли большую роль в процессах происхождения жизни на Земле.

Коацервацию используют при микрокапсулировании лекарственных веществ. Для этого лекарственное вещество диспергируют в растворе полимера. В результате на поверхности лекарственного вещества формируется оболочка из адсорбированных капелек коацервата полимера. Эти капельки сливаются в сплошной слой на поверхности частиц лекарственного вещества и специальной обработкой переводятся в твердое состояние. Образовавшаяся твердая оболочка обеспечивает устойчивость, увеличивает длительность действия и устраняет неприятный вкус лекарственного вещества.