

The background of the slide features a repeating pattern of DNA double helix structures. The helices are rendered in a light blue, semi-transparent style, creating a sense of depth and scientific context. They are arranged in a grid-like fashion, filling the entire background.

РАСТВОРЫ ВМС

КЛАССИФИКАЦИЯ ВМС

ВМС – это вещества с $M=10^4 - 10^6$ моль/л. Макромолекулы состоят из повторяющихся звеньев (мономер).

По происхождению высокомолекулярные соединения делят на:

- 1) **природные**, или биополимеры (белки, нуклеиновые кислоты, каучук, полисахариды и др.);
- 2) **синтетические** (полиэтилен, полистирол, капрон и др.).

В зависимости от строения различают:

- 1) **линейные ВМС** - открытая, линейная, цепь (каучук натуральный) или вытянутая в линию последовательность циклов (целлюлоза);
- 2) **разветвленные ВМС** - линейная цепь с ответвлениями (амилопектин, гликоген);
- 3) **сетчатые ВМС** - трехмерные сетки, образованные отрезками ВМС цепного строения (отвержденные феноло-альдегидные смолы, вулканизированный каучук (резина)).

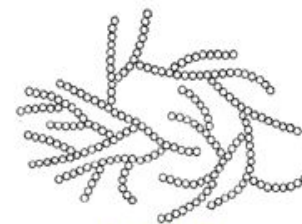
СТРОЕНИЕ КАЧУКА



СТРОЕНИЕ РЕЗИНЫ



Амилопектин



Гликоген

Особенности строения полимеров

Отметим две особенности:

1. Существование двух типов связи:

- химические связи; цепи;
- Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия между макромолекулами

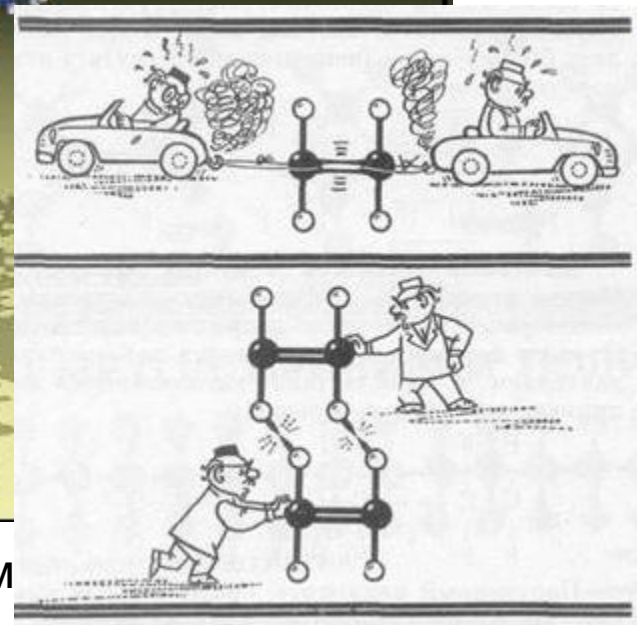
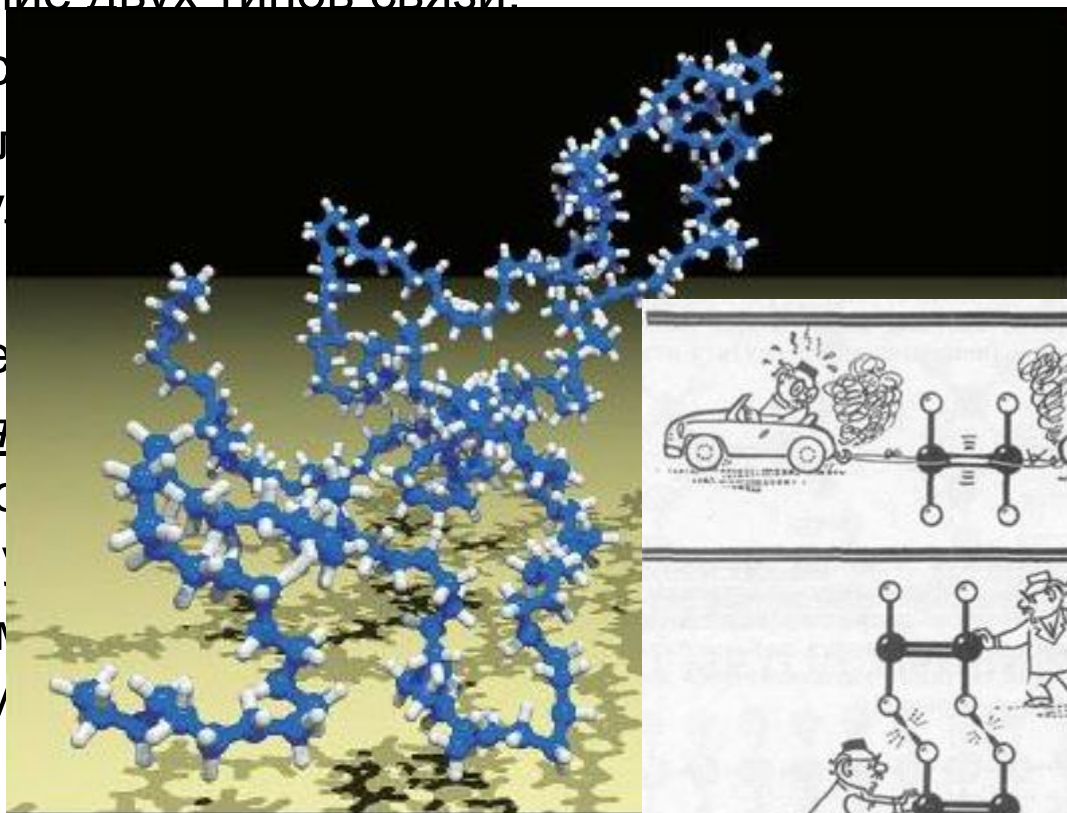
Способствует

2. Гибкость цепи

Конформация

формы макро-
звеньев вокруг

В результате м
клубка, глобу

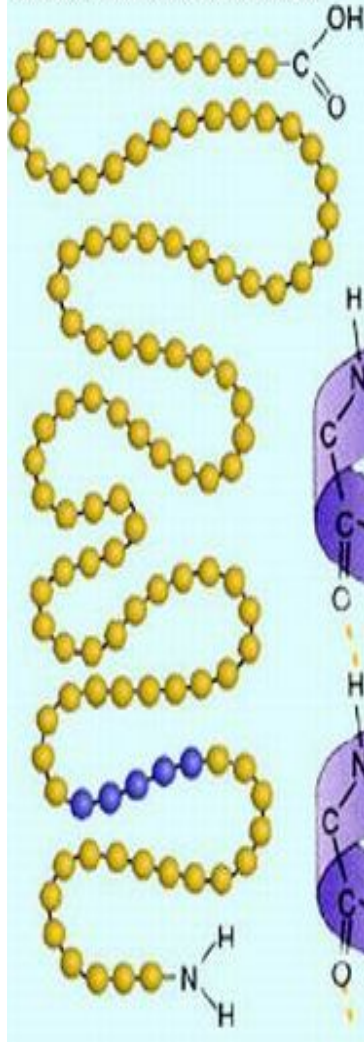


Две конформации одной и той же полим

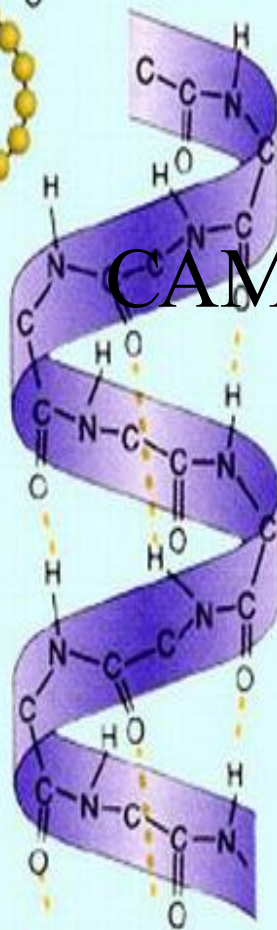
ула

Строение белковой молекулы

Первичная структура
(цепочка аминокислот)



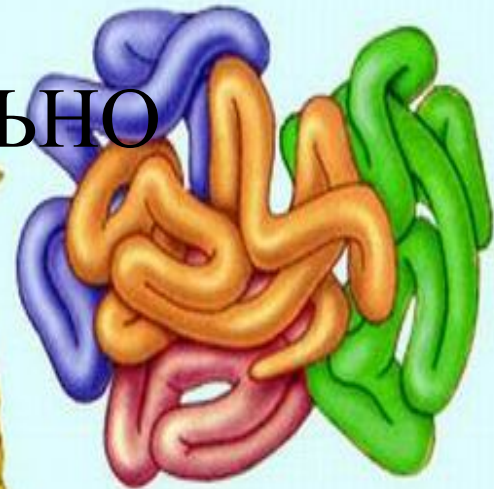
Вторичная структура
(α -спираль)



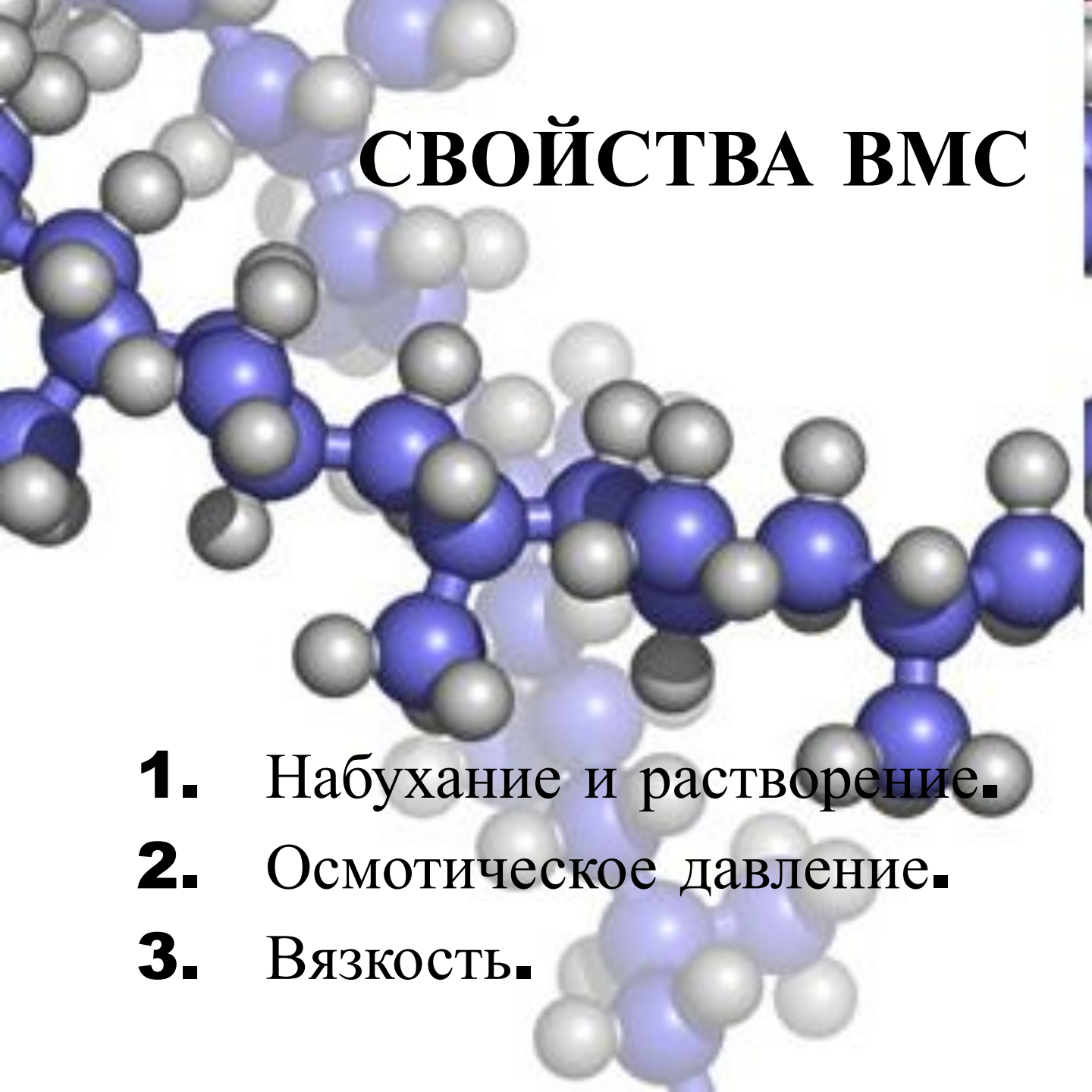
Третичная структура



Четвертичная структура
(соединение нескольких
полипептидных цепей в
единую структуру)



САМОСТОЯТЕЛЬНО



СВОЙСТВА ВМС

- 1.** Набухание и растворение.
- 2.** Осмотическое давление.
- 3.** Вязкость.

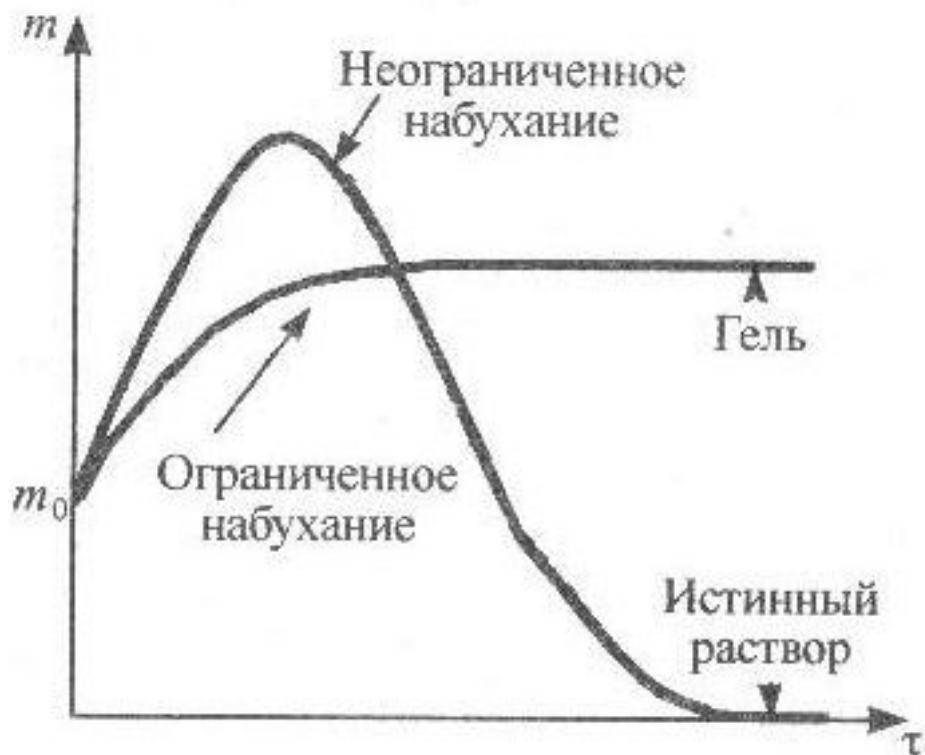
1. НАБУХАНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ ВМС

Набухание – увеличение объема и массы полимера при контакте с растворителем.

Количественной мерой является **степень набухания (α)**:

$$\alpha = \frac{m - m_o}{m_o} \cdot 100\% \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{V - V_o}{V_o} \cdot 100\%$$

Набухание может быть ограниченным (достигая предельных значений) и неограниченным (растворение).



Факторы, влияющие на набухание

1. Природа полимера и растворителя. *Полярные полимеры набухают в полярных жидкостях, неполярные — в неполярных.*

2. Набухание
измельчен

Глина и вода
(реакционноспособные почвы)

ени



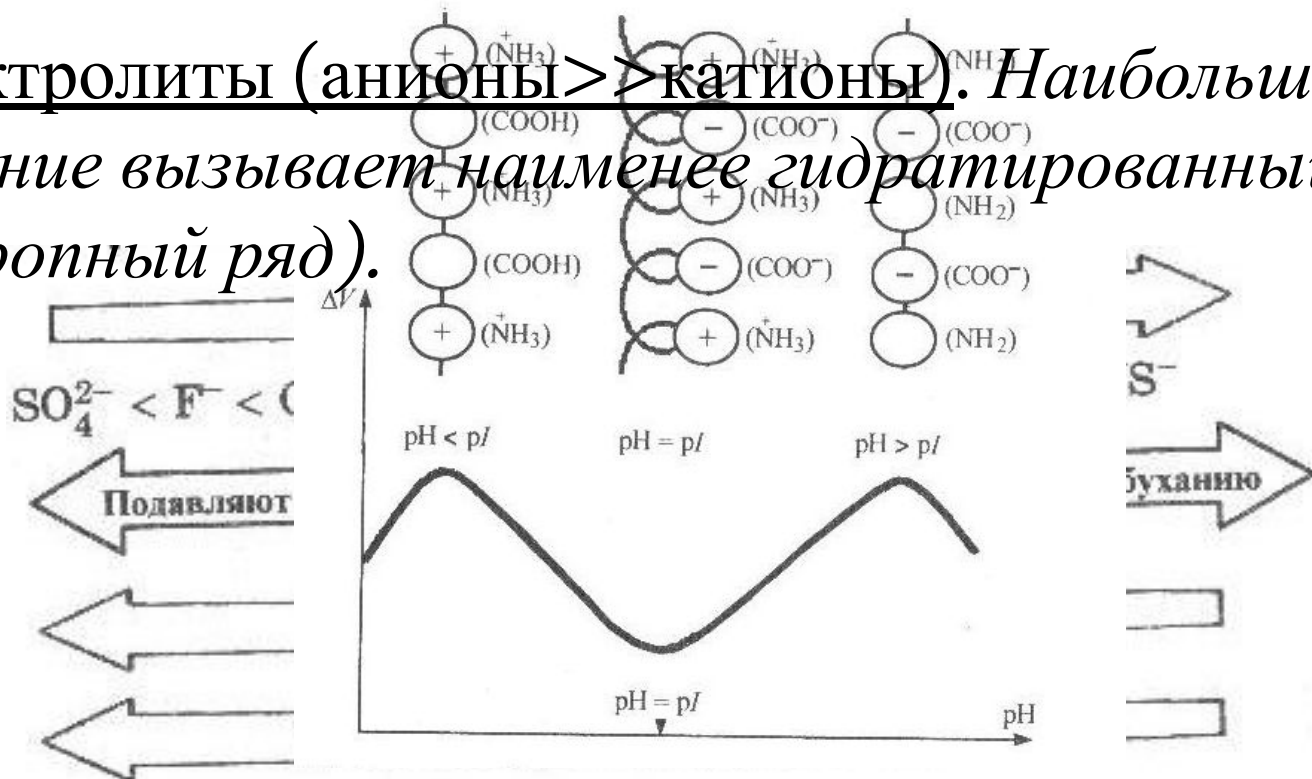
3. «Возраста полимера». *Чем моложе полимер, тем больше набухание.*

Глина увлажняется,
становится липкой и
набухает

Факторы, влияющие на набухание

4. pH среды. Чем сильнее pH среды отклоняется от изоэлектрической точки (ИЭТ), тем больше будут гидратироваться заряженные частицы и тем больше будет идти набухание.

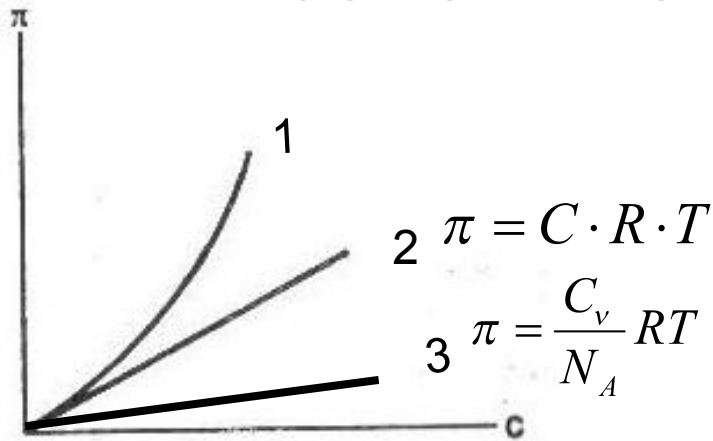
5. Электролиты (анионы >> катионы). Наибольшее набухание вызывает наименее гидратированный ион (лиотропный ряд).



Биологическое значение процессов набухания

- а/ сильное набухание коллоидов в период утробной жизни младенца и у детей младшего возраста обеспечивает интенсивный обмен веществ;
- б/ прорастание семян, рост и развитие растений связаны с набуханием;
- в/ начальный акт пищеварения — набухание;
- г/ регенерация тканей;
- д/ воспаление;
- е/ регуляция водного баланса внутри и вне клетки и др.

2. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ растворов ВМС



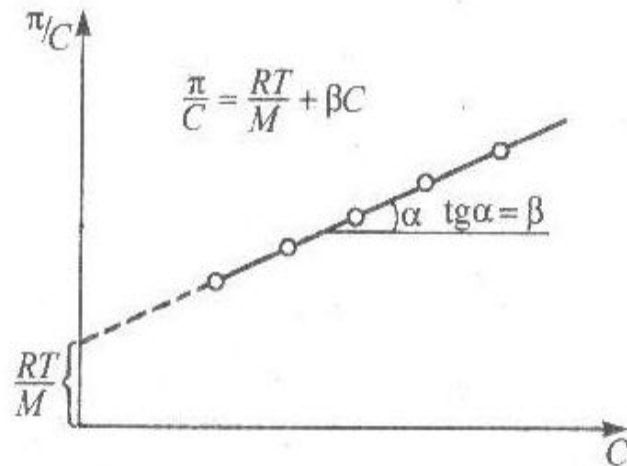
Зависимость осмотического давления от концентрации: 1- ВМС; 2-неэлектролита; 3-золя

Экспериментальное π для растворов ВМС значительно превышает вычисленное по закону Вант-Гоффа, т.к. макромолекула из-за больших размеров и гибкости ведет себя как несколько молекул меньшего размера.

Для расчета π растворов ВМС используется **уравнение Галлера**:

$$\pi = \frac{RT}{M} C + \beta C^2$$

где C - концентрация ВМС, M - его молярная масса, β – коэффициент, учитывающий гибкость и форму ВМС.



Нахождение средней молекулярной массы полимера и коэффициента β возможно с помощью графической зависимости π/c от C .

ОНКОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

В сл
неэл
ком
осм
бел
т(кр
С



система он(кровь), содержащих
и белки, каждый из этих
(«почечные» или «голодные»)
вклад в суммарное
ад, обусловленный наличием



кПа (0,5%)
нениям.



Роль онкот



МЕМБРАННОЕ РАВНОВЕСИЕ ДОННАНА

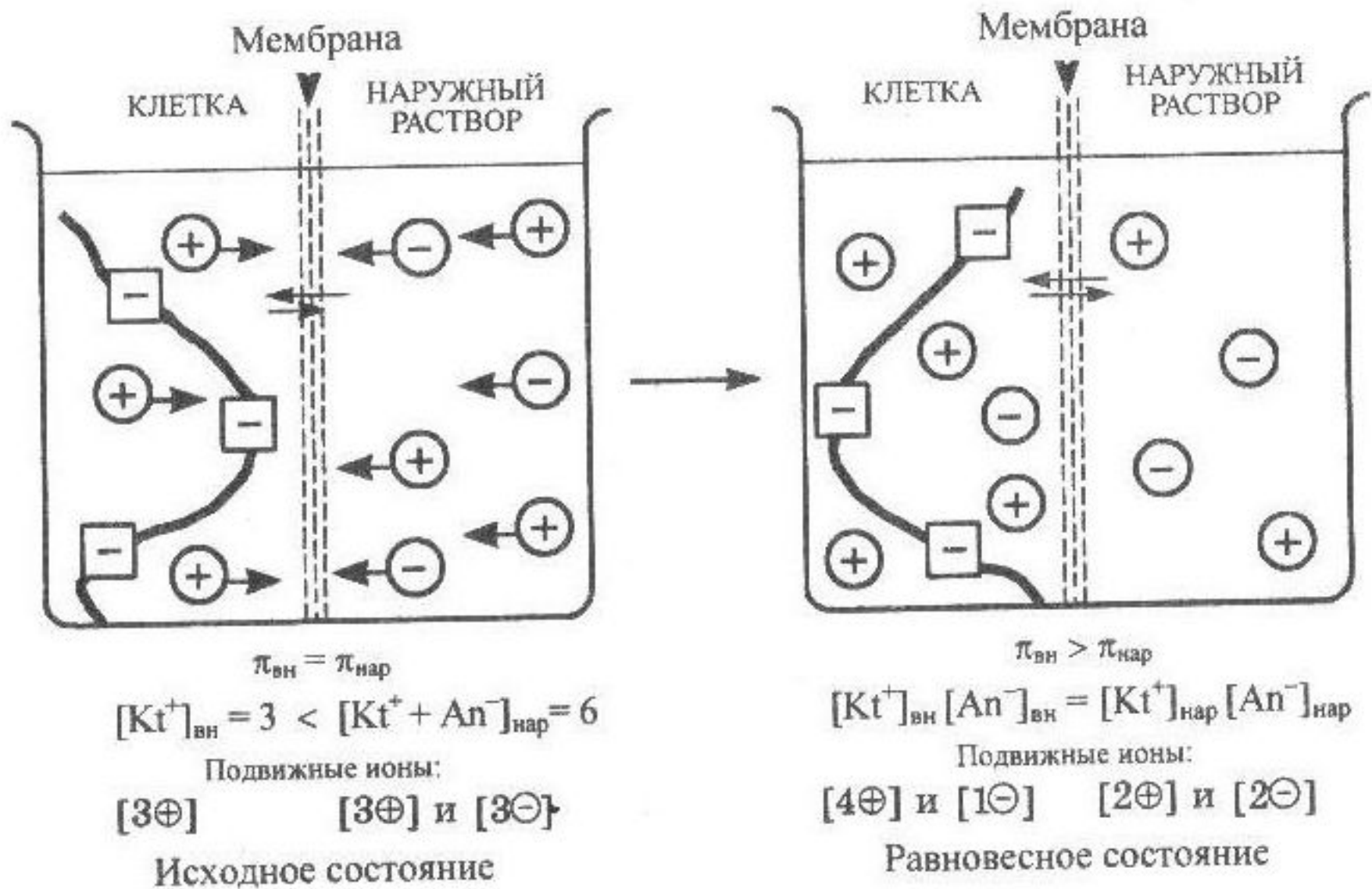
Наличие в клетке ионов белков, которые, в отличие от ионов обычных электролитов, не могут диффундировать сквозь мембрану, приводит к установлению *мембранного равновесия Доннана*.



Фредерик Доннан
1870-1956

Мембранным равновесием Доннана
*называют равновесие,
устанавливающееся в системе
растворов, разделенных мембраной,
непроницаемой хотя бы для одного
вида ионов, присутствующих в
системе. Условием этого равновесия
является равенство произведения
концентраций подвижных ионов по обе
стороны мембраны.*

МЕМБРАННОЕ РАВНОВЕСИЕ ДОННАНА

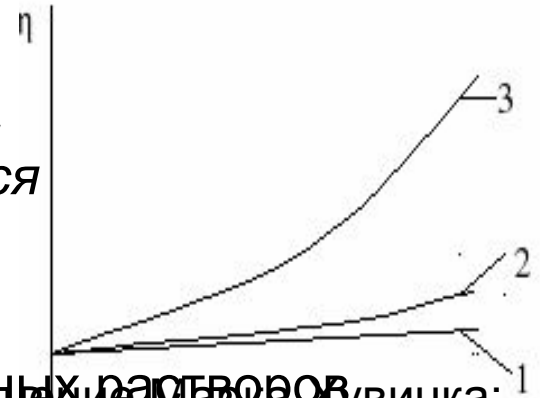


3. ВЯЗКОСТЬ ВМС

Вязкость – мера сопротивления среды движению.

Зависит от:

1. Концентрации полимера. *Высокая вязкость, даже при низкой концентрации, объясняется наличием гибких макромолекул увеличивающих силу трения между слоями.*



Для характеристики вязкости очень разбавленных растворов для гибких молекулярных молекул применяется уравнение Марка-Хувинка: $[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$. Данное уравнение применимо для жестких цепей, но не взаимодействуют друг с другом, Штаудингером предложено следующее уравнение:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$$

Зависимость вязкости раствора от его концентрации:

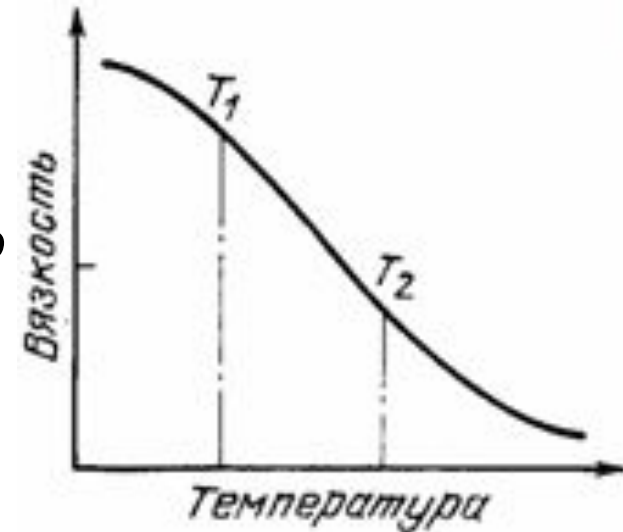
где α – степень свертывания и гибкости цепи; 1- для раствора низкомолекулярного вещества; 2 - для раствора жестких цепей; 3- для раствора полимера.

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{C} = K \cdot M^{\alpha}$$

где η , η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно; $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора; K – константа, зависящая от природы полимера. M – молекулярная масса полимера; C – концентрация раствора. На этой зависимости основан один из методов определения молекулярной массы полимеров.

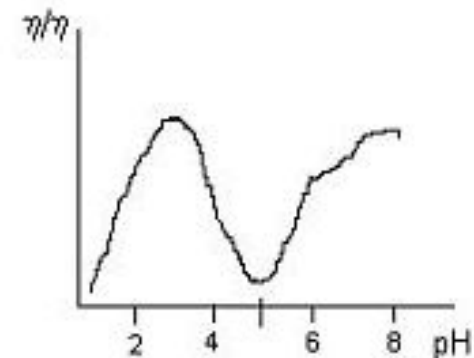
2. Природы растворителя. Чем лучше полимер растворяется в данном растворителе, тем более вытянуты макромолекулы и тем больше вязкость раствора.

3. Температуры. Повышение температуры увеличивает интенсивность молекулярного движения, препятствует образованию ассоциатов и структур и, следовательно, снижает вязкость растворов полимеров.



4. Время. Со временем происходит структурирование полимера, что приводит к увеличению вязкости

5. pH. Наименьшая вязкость в области изоэлектрической точки белка, т.к. молекулы свернуты в плотные клубки.



Нарушение устойчивости растворов ВМС

Основным фактором устойчивости растворов ВМС является их высокая гидрофильность. В них гидратированы $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ – группы, пептидные связи. Для данных растворов не характерно явление коагуляции.

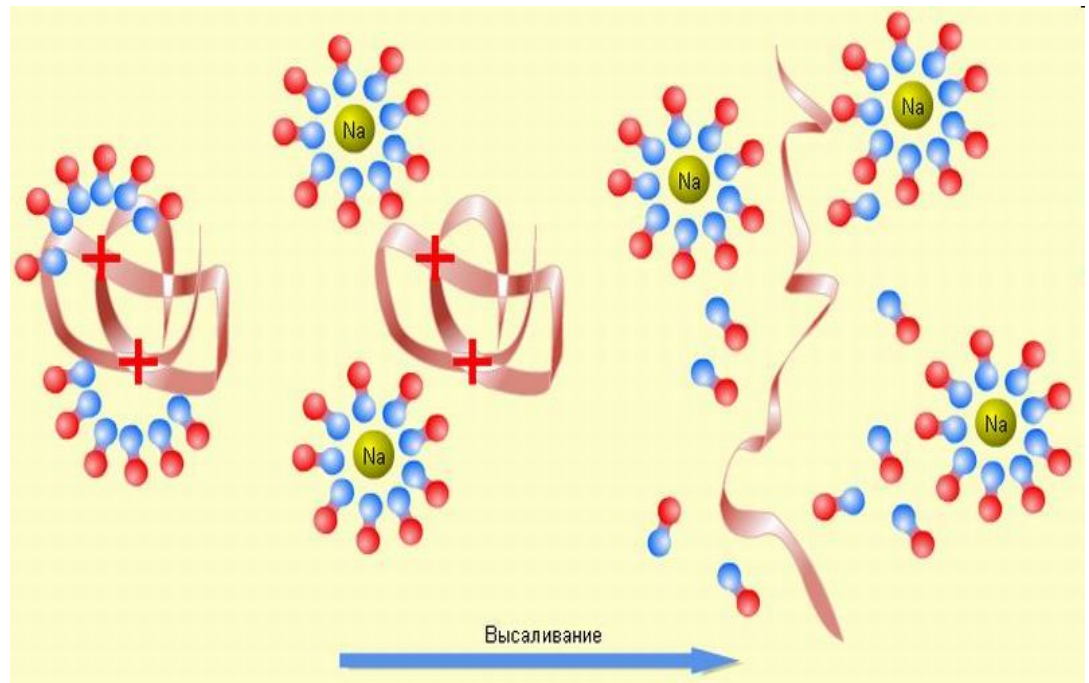
Выделить белки из раствора можно с помощью концентрированных растворов солей – **высаливание**.

Лиотропные ряды по влиянию ионов на набухание ВМС имеют обратную последовательность по высаливанию.

Лиофильность понижается и при добавлении растворителя, в котором полимер хуже растворим.

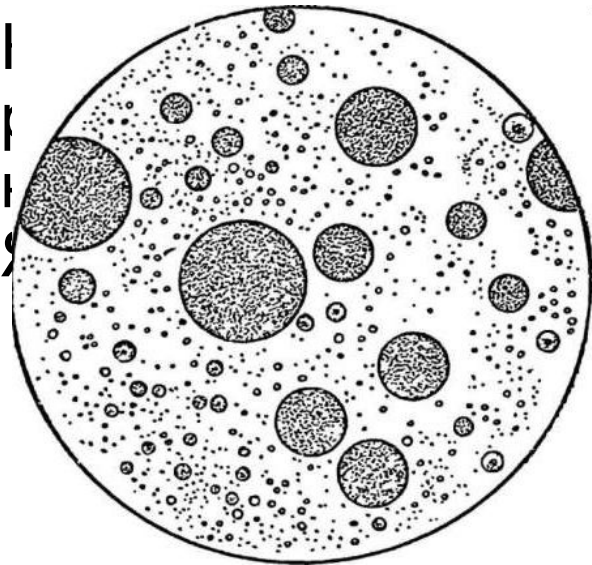
Например, этанол, метанол и ацетон высаливают желатин, белки из воды.

Механизм процесса высаливания

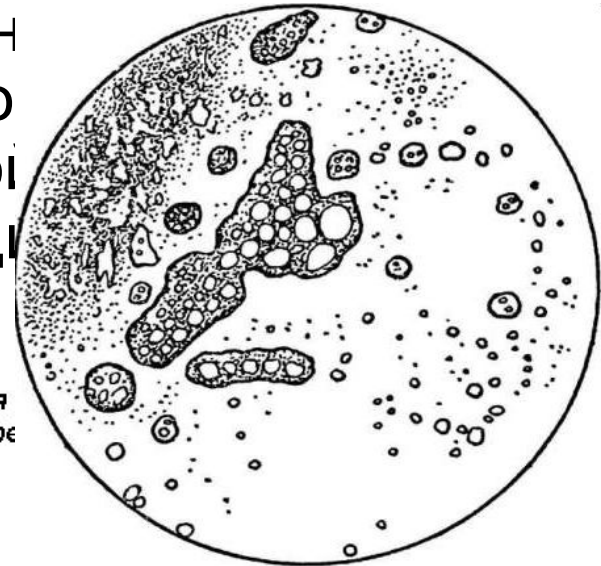


Осаждение белков проводится в мягких условиях без нарушения их нативной природы. После промывки от электролитов белки могут быть снова переведены в растворенное состояние.

КОАЦЕРВАЦИЯ



при нарушении
можно образо
, обогащенно
я – коацерваци



водная
коацерс

Коацерватные капельки под
микроскопом.

Вырастая, коацерваты образуют
более сложные соединения.

По теории академика А.И. Опаринным, с образованием
коацерватов связан процесс зарождения жизни.

В экспериментах их используют как модель клетки и ее
отдельных структур.

молекулы
белка в
растворе

сближение молекул
белка с потерей воды

образование
коацерватной
капли

A gloved hand is pouring a yellow liquid from a graduated cylinder into a conical flask. The flask already contains a red liquid. The background is a solid green color with a subtle pattern of white diagonal lines. At the bottom of the image, there is a green horizontal bar with a series of white chevrons pointing to the right.

Структурообразование в растворах ВМС

К явлениям нарушения устойчивости коллоидов и полимеров относят и протекающие в них процессы структурообразования.

Для наименования структурированных систем приняты термины *гель* и *студень*.

Понятие ***гель*** и ***гелеобразование*** относят к переходу лиофобных ДС (золей, суспензий) в вязкодисперсное состояние.

Переход растворов полимеров (ВМС) к нетекучей эластичной форме обозначают понятием ***студень*** и ***студнеобразование***.

Разнятся эти понятия только по природе компонентов, но близки по механизму образования и свойствам. В последнее время их не разделяют и отдают предпочтение термину *гель* (от лат *gelo*-застываю).

При органическом набухании ВМС или частичном испарении растворителя раствор ВМС теряет текучесть и превращается в студень (гель).

Студень (гель) – связнодисперсная система, содержащая сплошную пространственную сетку из частиц полимера (ДФ), в ячейках которой заключен растворитель.



Студнеобразование напоминает процесс коагуляции, но при коагуляции ДСи разделяется на две фазы – ДС и ДФ. При студнеобразовании (геле-) разделение не происходит. Растворитель остается в системе, а концентрация во всех частях студня (геля) остается неизменной.

Процессу способствует: повышение концентрации ВМС (ДФ), понижение температуры, изменение рН среды (лучше в ИЭТ), введение электролитов (действие противоположно их влиянию на набухание).

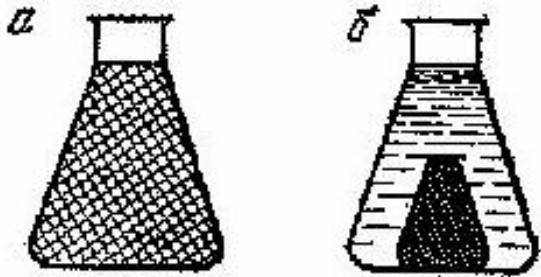
СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ

Многие студни (гели) под влиянием механических воздействий могут разжижаться и самопроизвольно восстанавливать свои свойства в состоянии покоя – **тиксотропия**.

Например, при сотрясении мозга и последующем восстановлении его структур или встряхивание кефира, кетчупа в бутылке.



Для студней (гелей) характерно старение во времени – **синерезис**. Уплотнение пространственной сетки студня за счет выдавливания части воды; при этом он уменьшается в объеме, но сохраняет исходную форму. Необратимый процесс.



Например, процесс старения (мясо старых животных плотнее, а кости тоньше, чем у молодых); очерствение хлеба; «отмокание» мармелада, желе, фруктовых джемов.

Явление синерезиса: а-гель до синерезиса; б-разделение геля на две фазы.

Денатурация

Денатурация – разрушение природной (нативной) конформации макромолекулы белка под внешним воздействием.

Подробно разбирается на лабораторных занятиях

