

Растворы ВМС

План лекции

- Общие понятия
- Классификация полимеров
- Набухание ВМС
- Застудневание растворов ВМС
- Диффузия и периодические реакции в студнях
- Осаждение ВМС
- Вязкость растворов ВМС

Биополимеры

- Природные высокомолекулярные соединения (ВМС), являющиеся структурной основой всех живых организмов (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды)

Смешанные биополимеры:

липопротеиды, гликопротеиды,
липополисахариды

ВМС

- Большой молекулярный вес ($10^4 < M < 10^6$ г/моль)
- Молекулы состоят из химически связанных между собой сотен и тысяч атомов (макромолекулы)
- В их составе регулярно повторяющиеся группы атомов – мономеров

Классификация полимеров по происхождению

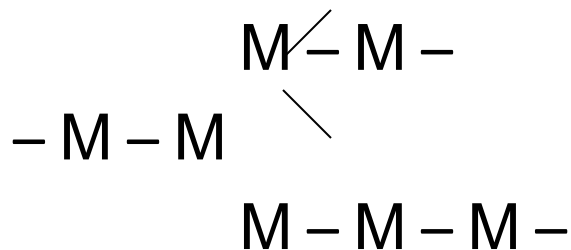
- Природные – встречаются в природе (натуральный каучук, крахмал, целлюлоза, белки)
- Искусственные (модифицированные) – дополнительно измененные природные полимеры (резина)
- Синтетические – полученные методом синтеза (нитрон, капрон, лавсан, синтетический каучук)

Типы пространственной структуры полимеров

- Линейные – химически не связанные одиночные цепи мономерных звеньев (каучук, желатин, целлюлоза)



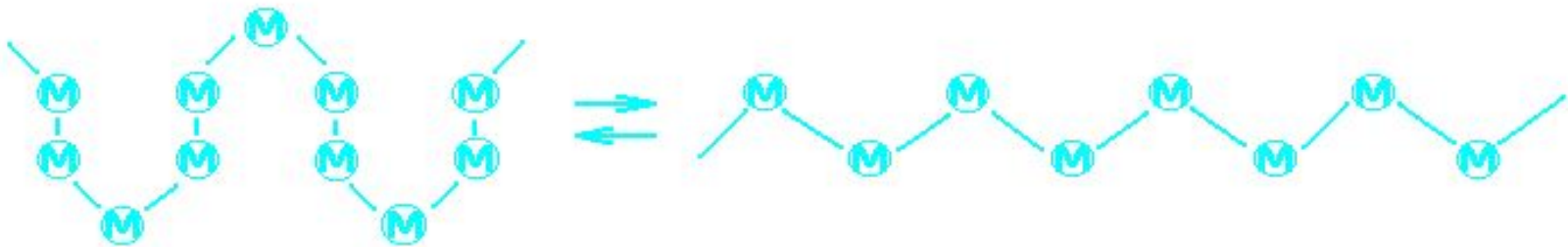
- Разветвленные полимеры (крахмал или гликоген)



- Лестничные полимеры (целлюлозные и искусственные волокна)
- Сетчатые (сшитые) полимеры – трехмерные полимеры, звенья которых образуют единую, химически связанную пространственную сетку

Конформации макромолекул ВМС

- Энергетически равноценные пространственные формы, возникающие при повороте мономерных звеньев полимерных цепей без разрыва химической связи



Растворы ВМС

- Самопроизвольно образующиеся гомогенные, однофазные, термодинамически устойчивые и обратимые, не нуждающиеся в стабилизаторе истинные растворы

Набухание полимеров

- Увеличение объема и массы ВМС вследствие поглощения им растворителя. Количественно измеряется степенью набухания

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%$$

Механизм набухания

- Первая стадия – за счет сольватации полярных групп ВМС молекулами растворителя (поглощение 20-50% растворителя от массы полимера)
- Вторая стадия – за счет осмотического всасывания растворителя, которое возникает благодаря односторонней диффузии растворителя в полимер

Группы полимеров по способности к набуханию

- Неограниченно набухающие – набухание идет до полного растворения полимера (полимеры линейного характера)
- Ограниченно набухающие – растворения не происходит, но имеет место увеличение массы (полимеры с сетчатой структурой)
- Не испытывающие набухания

Полимеры из сферических макромолекул растворяются без набухания (гемоглобин, гликоген)

Факторы, влияющие на величину набухания

- Температура
- Степень измельчения полимера
- Возраст полимера
- Ионы электролитов
- Реакция среды
- Природа полимера и растворителя («подобное растворяется в подобном» ...)

Ионы электролитов

- Чем сильнее ион гидратирован, тем сильнее он препятствует процессу набухания

Лиотропный ряд (обращенный ряд Гофмейстера):

$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ – катионов

$CNS^- > J^- > Br^- > NO_3^- > Cl^- > [ацетат]^- > [тартрат]^{2-} > [цитрат]^{3-} > F^- > SO_4^{2-}$ – анионов

- Анионы до хлора хорошо адсорбируются на полимерах

Реакция среды

В кислой или щелочной среде :

- В результате адсорбции H^+ и OH^- появление на макромолекулах избыточного положительного или отрицательного заряда
- Повышение степени гидратации макромолекул
- Увеличение электростатических сил отталкивания и нарушение целостности структуры полимера

Давление набухания

- Давление, которое оказывает набухающий полимер на ограничивающие его пористые стенки, проницаемые для растворителя

Имеет место:

- При отеке тканей
- При прорастании зерен
- При разрушении твердых горных пород корнями растений
- Использование в анатомических музеях для расчленения костей черепа

Студни (гели)

- Твердообразные нетекучие структурированные системы, возникающие в результате действия молекулярных сил сцепления между макромолекулами полимеров

Происходит образование пространственного сетчатого каркаса, ячейки которого заполнены жидким раствором

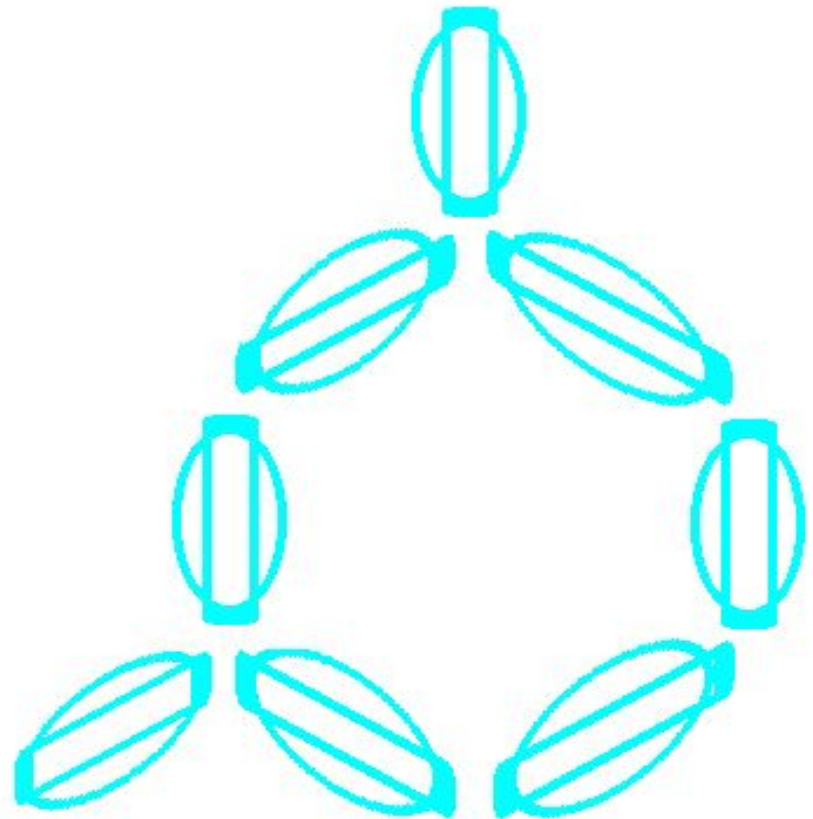
Имеют значение для биологии, медицины, различных производств

Получение студней

- Из растворов ВМС
- При набухании полимеров (столярный клей, сухой желатин, крахмал)
- В результате реакций полимеризации и конденсации (получение пластмасс, каучука)
- Под воздействием ферментативных процессов (простокваша, кефир, сыр)

Механизм застудневания

- В молекуле ВМС различают гидрофильн (-ОН, -СООН, -NH₂, -SH) и гидрофобные (-СН-, -С- участки)
- Макромолекулы соединяются между собой гидрофобными участками
- Связи образуются за счет взаимодействия полярных групп макромолекул
- Взаимодействуя между собой, макромолекулы образуют ячеистое строение студня



Факторы, влияющие на скорость застудневания

- Концентрация
- Природа веществ
- Температура
- Время процесса
- Форма частиц
- Электролиты
- Реакция среды

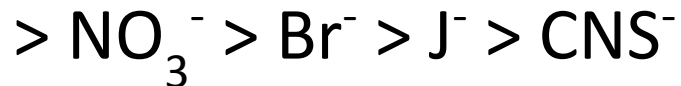
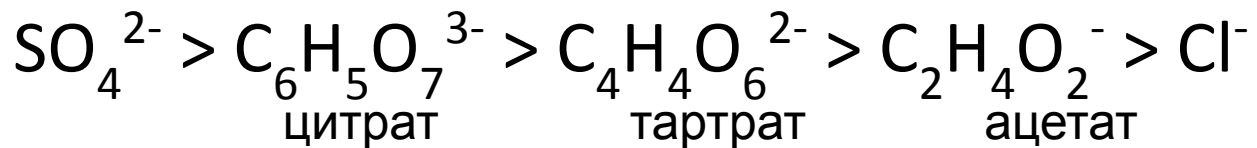
Время и форма частиц

- Период созревания – время, необходимое для образования ячеистой объемной сетки (от нескольких минут до недель)
- Растворы соединений, имеющих нитевидные или лентообразные частицы, хорошо застудневают

Электролиты

- Ускоряют застудневание (соли серной и уксусной кислот)
- Замедляют (хлориды и йодиды)
- Приостанавливают (роданиды)

Прямой лиотропный ряд Гофмейстера:

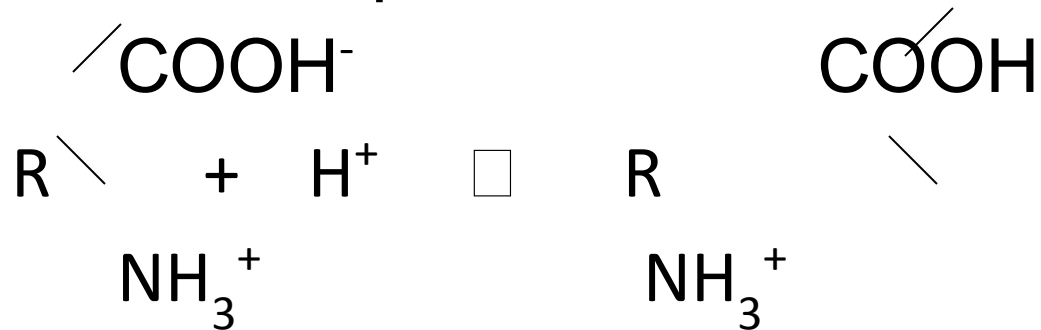


На застудневание влияют главным образом анионы

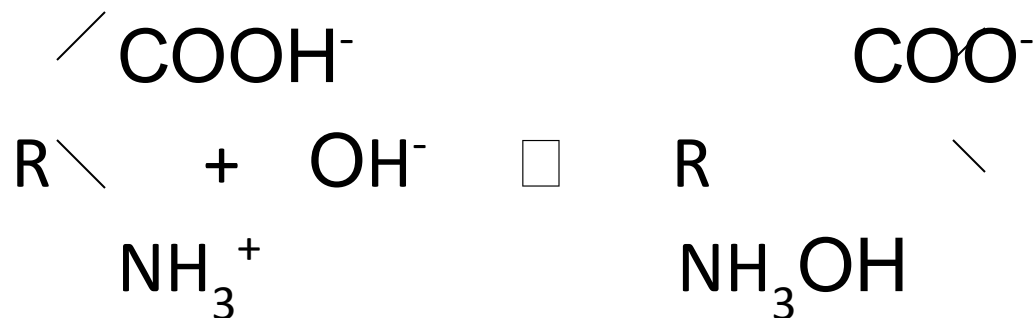
Реакция среды

- Заряд белка зависит от реакции среды; от соотношения количества $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$ групп

В кислой среде:



В щелочной среде:



Изоэлектрическая точка

- Значение рН, при котором белок находится в изоэлектрическом состоянии (т.е. в состоянии, при котором число разноименных зарядов в белковой частице одинаково и ее общий заряд равен нулю)

В изоэлектрической точке набухание минимально, а застудневание максимально

Тиксотропия. Синерезис

Тиксотропия – обратимое превращение студня в раствор и наоборот

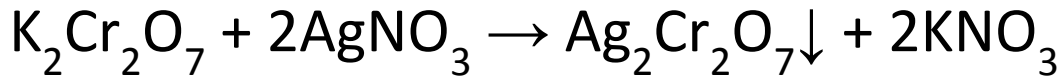
Синерезис – процесс самопроизвольного расслаивания студней

- Секреция желез
- Образование патологических опухолей
- Старение организма

Скорость синерезиса возрастает с повышением температуры и увеличением концентрации

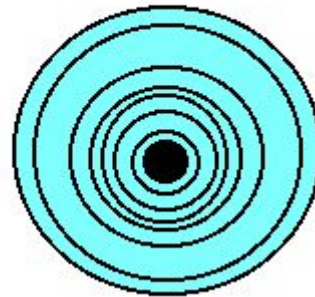
Особенности диффузии в студнях

- Диффузия крупных частиц и крупных молекул затруднена
- Отсутствие перемешивания и конвекции
- Специфически протекают реакции осаждения:



- Явление слоистости у минералов (яшма, агат)
- Образование желчных и почечных камней

Кольца Лизега

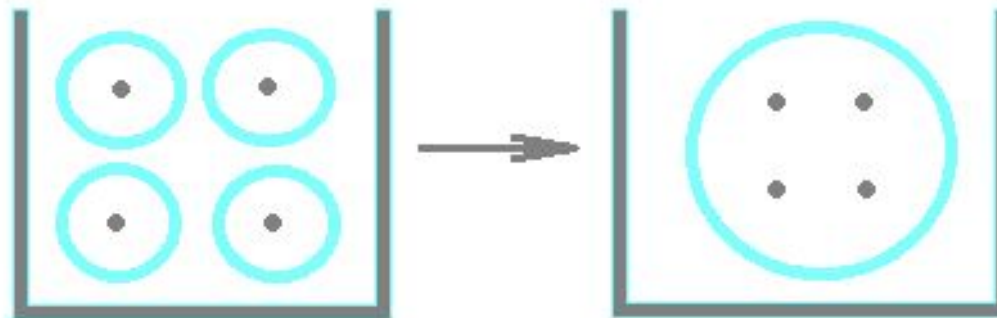


Осаждение ВМС

Растворы ВМС устойчивы и самопроизвольно не осаждаются

- Коацервация – слияние водных оболочек нескольких частиц без объединения самих частичек (используется при микрокапсулировании лекарств)
- Ультрацентрифугирование
- Высаливание – осаждение ВМС в конце

ОВ

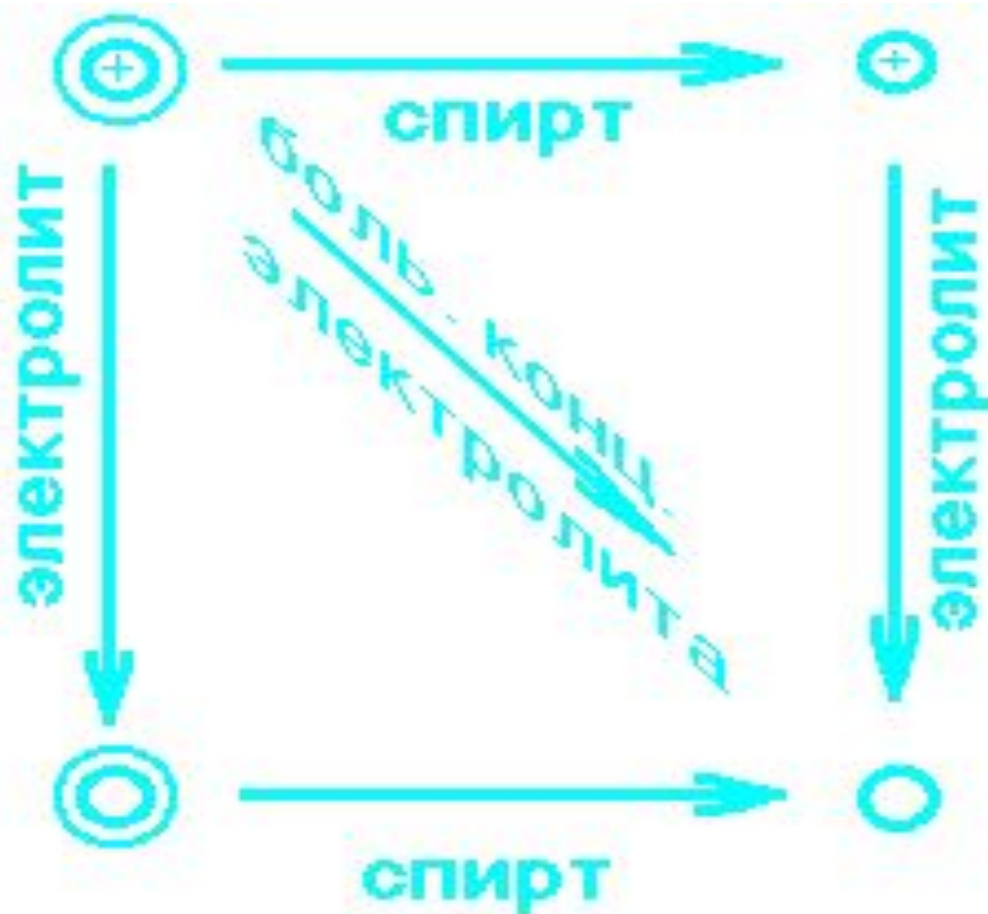


Механизм высаливания

Заключается в понижении растворимости ВМС в концентрированных растворах электролитов

- Малые концентрации солей – осаждение наиболее крупных, тяжелых и обладающих наименьшим зарядом
- При повышении концентрации солей – осаждение более мелких и устойчивых белковых фракций

Общая схема осаждения ВМС (Кройт)



Вязкость растворов ВМС

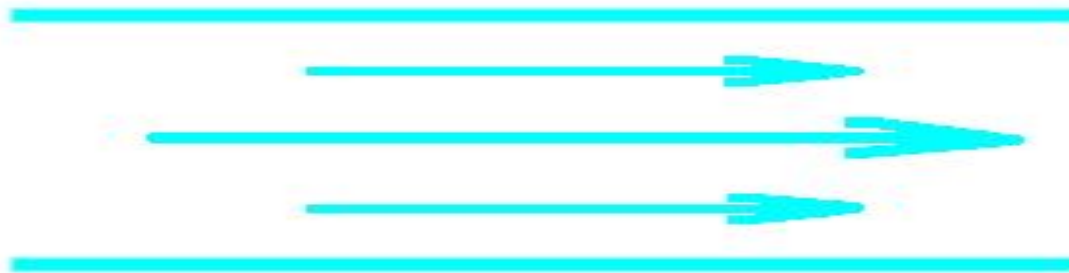
- Сопротивление жидкости при перемещении одной ее части относительно другой

Течение можно рассматривать как перемещение тонких слоев жидкости, движущихся параллельно друг другу

Поток жидкости без перемешивания слоев – ламинарный

При увеличении скорости слои образуют завихрения и перемешиваются – турбулентный поток

Ламинарное течение характеризуется двумя законами: Ньютона и Пуазейля



Закон Ньютона

$$F = \eta S \frac{dV}{dX}$$

F – сила вязкого течения

η – вязкость

S – площадь контакта слоев

dV – разность скоростей двух слоев

dX – расстояние между слоями

Закон Пуазейля

$$Q = \frac{P \pi r^4}{8 \eta l t}$$

Q – количество жидкости, протекающей через трубку

r – радиус трубки

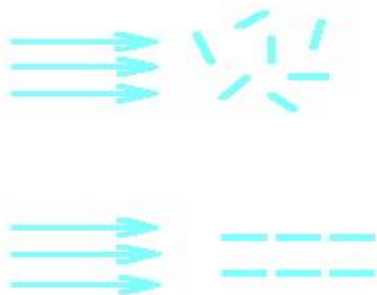
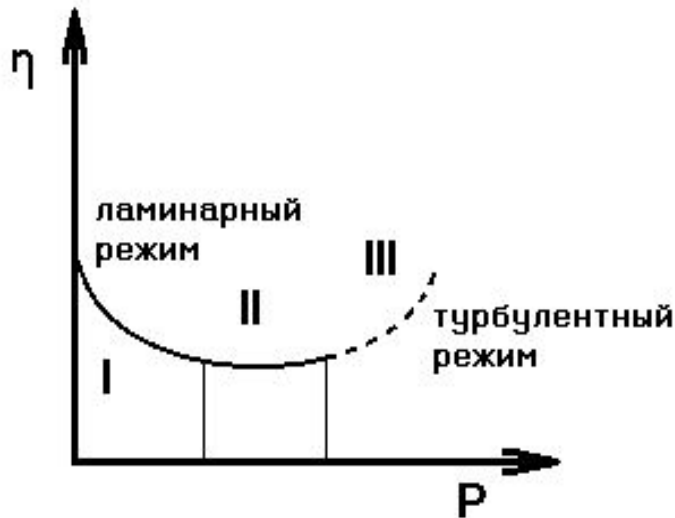
l – длина трубки

P – давление столба жидкости

t – время

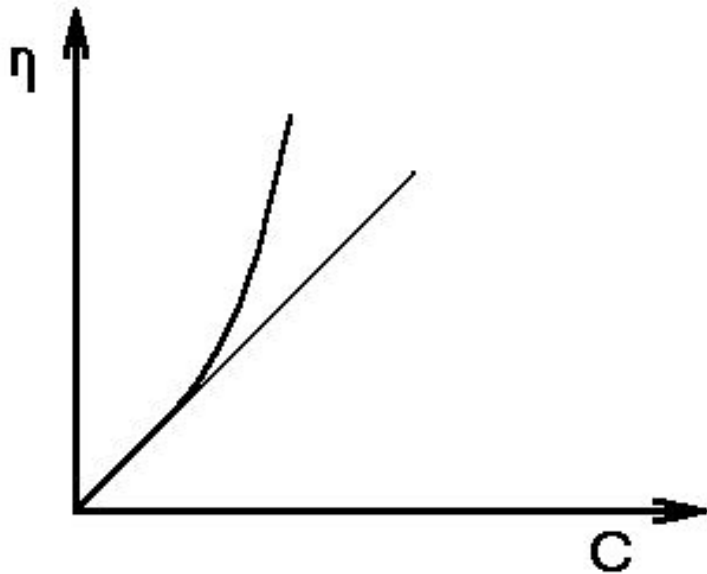
Законы применимы для чистых жидкостей и истинных растворов

Зависимость вязкости от давления



- I : Хаотично расположенные молекулы с повышением давления ориентируются вдоль слоев жидкости
- II : Ориентация молекул завершена
- III : Возрастание вязкости связано с переходом в турбулентный режим

Зависимость вязкости от концентрации



Аномальная вязкость растворов ВМС:

- Большие размеры цепных молекул
- Способность молекул менять конфигурацию и сцепляться друг с другом
- Уменьшение количества свободного растворителя

Способы выражения вязкости

- Относительная

$$\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0$$

- Удельная

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$$

- Приведенная вязкость (число вязкости)

$$\eta_{\text{привед}} = \eta_{\text{уд}} / C$$

- Характеристическая вязкость (предельное число вязкости)

$$\lim (\eta_{\text{уд}} / C) = [\eta]; \text{ при } C \rightarrow 0$$

Уравнение Штаудингера

- Зависимость вязкости раствора ВМС от его концентрации и молекулярного веса

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

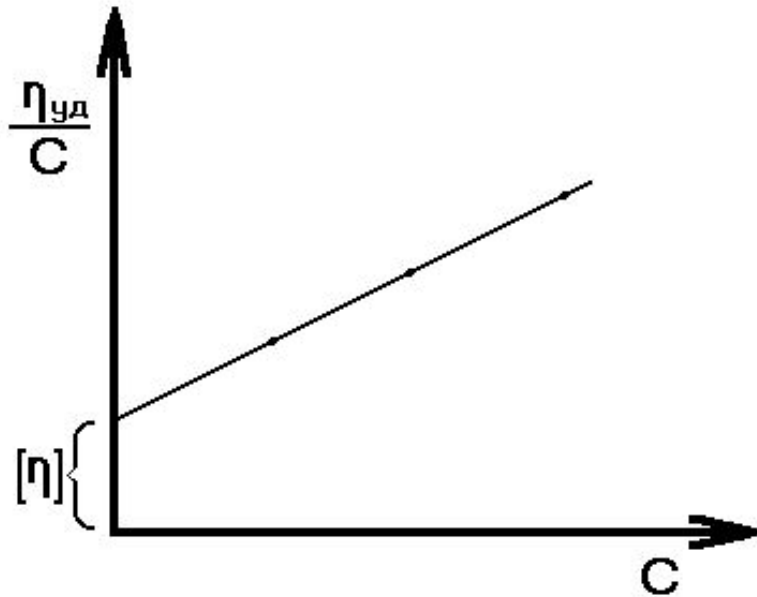
K – постоянная для данного полимергомологического ряда

α – отражает зависимость вязкости от формы макромолекул ($\frac{1}{2} \leq \alpha \leq 1$)

M – молекулярный вес

С ростом температуры вязкость растворов ВМС быстро падает

Определение молекулярной массы полимера



- Необходимо измерить вязкость растворителя η_0 и вязкость не менее двух растворов различной концентрации и построить график
- Подставляя графически найденное значение $[\eta]$, табличные значения констант K и α , вычисляют молекулярный вес полимера

Вязкость крови

Жидкость	η , Н·с/м ²
Вода	0,00101
Плазма крови	0,00150
Цельная кровь	0,00400

Факторы, влияющие на вязкость крови:

- Концентрация
- Температура
- Давление
- Размер частиц