



СВОЙСТВА ВМС

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

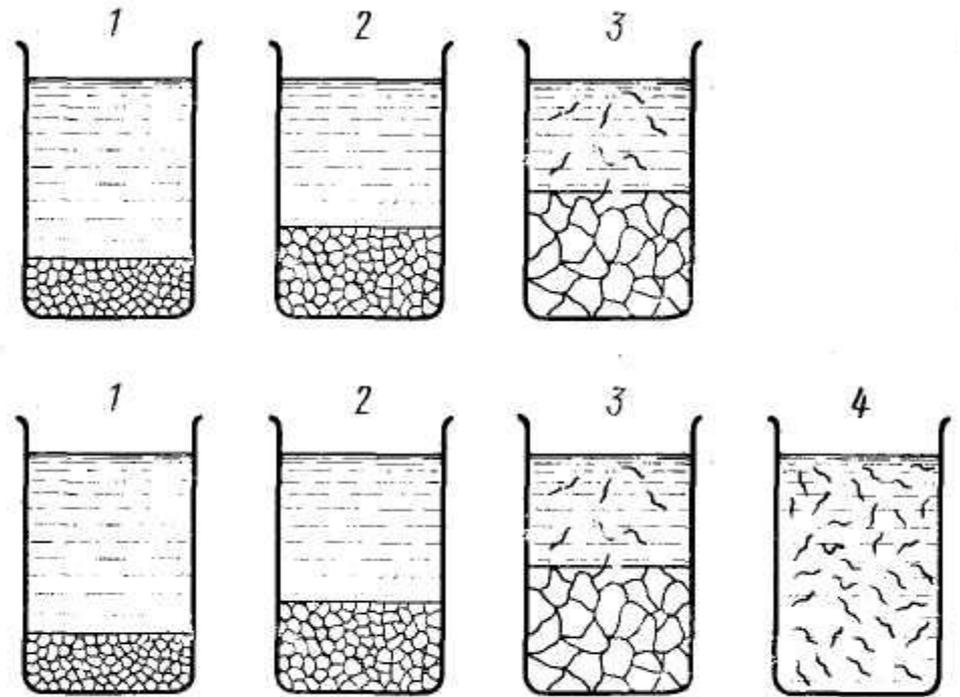
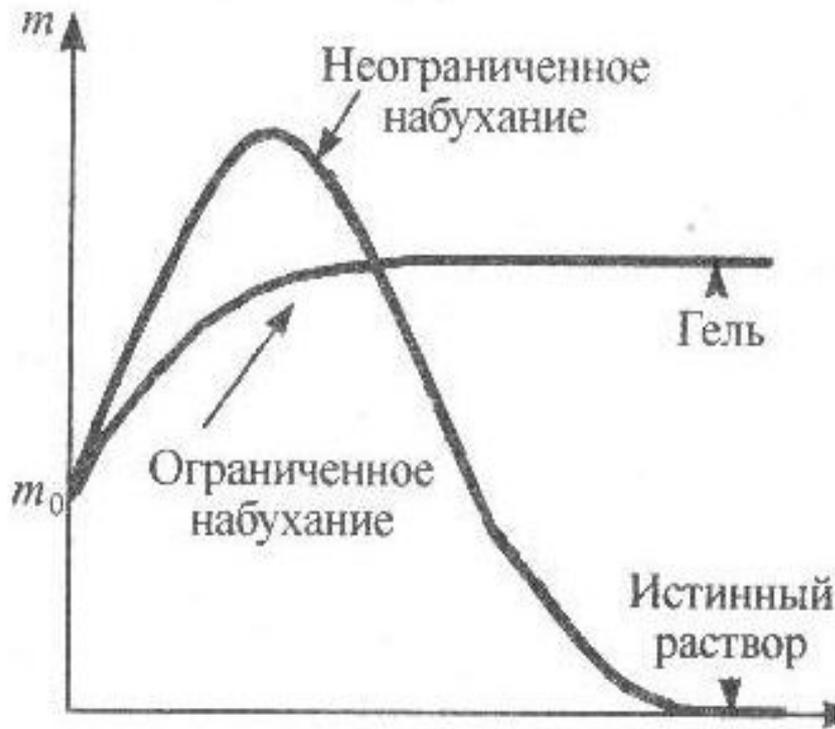
НАБУХАНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ

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

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

2. Набухание
измельчен

**Глина и вода
(реакционноспособные почвы)**

иени



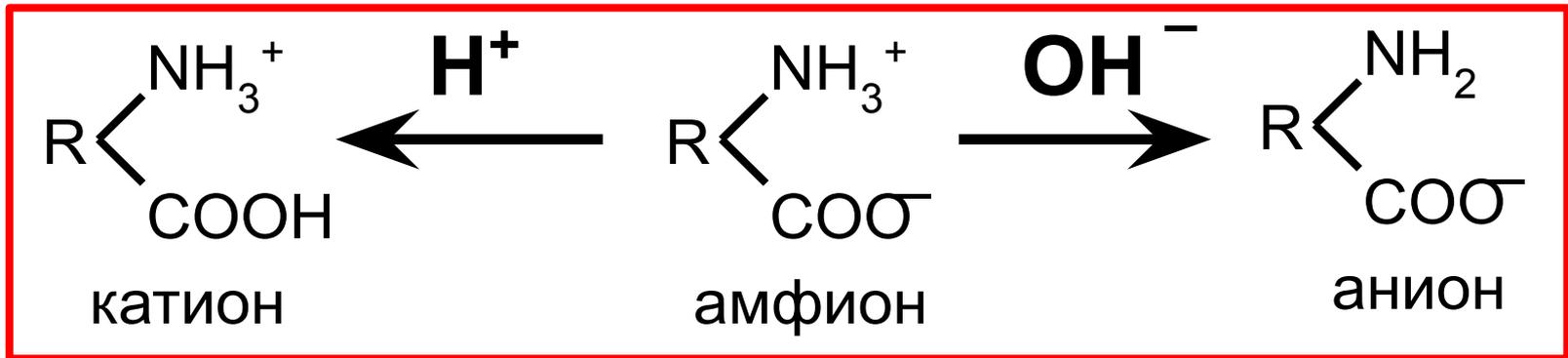
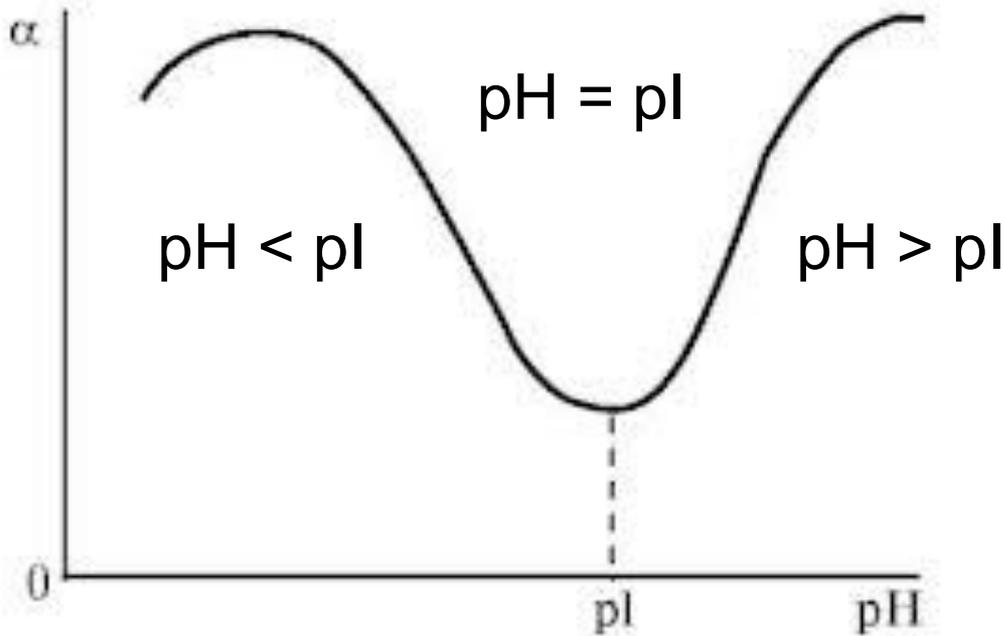
3. **«Возраста полимера».**

Чем моложе полимер, тем больше набухание.

ется с

Глина увлажняется,
становится липкой и
набухает

4. pH среды. Чем сильнее pH среды отклоняется от изоэлектрической точки (pI), тем больше набухание.



5. Электролиты (анионы >> катионы).

Наибольшее набухание вызывает наименее гидратированный ион (лиотропный ряд).



← Подавляют набухание

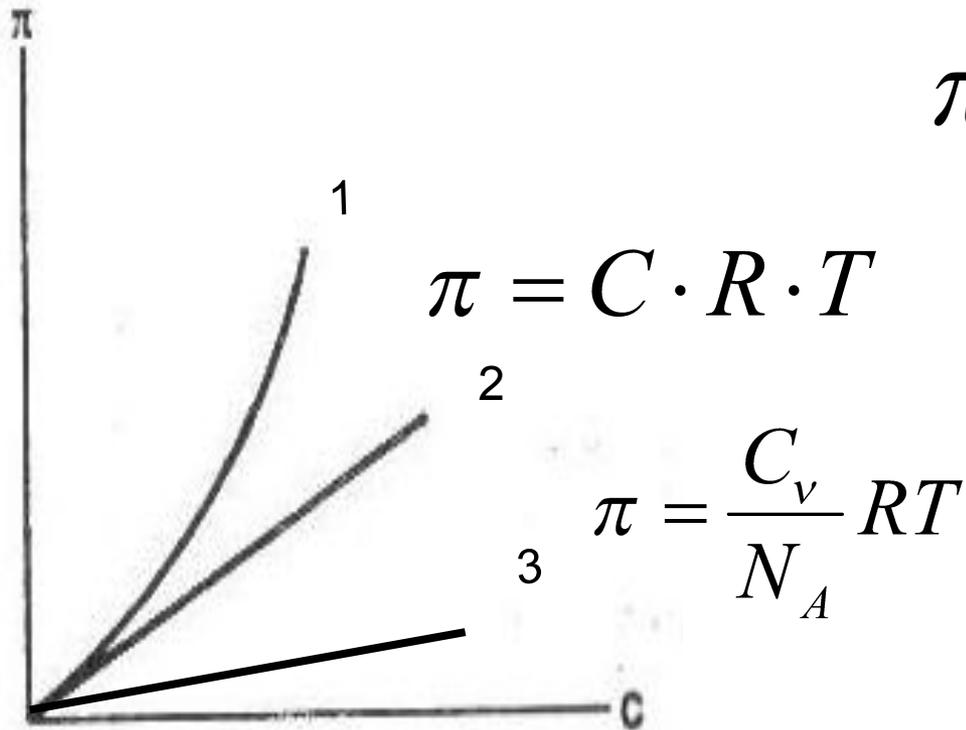
→ Способствуют набуханию

← Увеличение степени гидратации аниона

Биологическое значение процессов набухания

- 1) в период утробной жизни младенца и у детей младшего возраста обеспечивает интенсивный обмен веществ;
- 2) прорастание семян, рост и развитие растений;
- 3) начальный акт пищеварения;
- 4) регенерация тканей;
- 5) воспаление;
- 6) регуляция водного баланса внутри и вне клетки

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ



Зависимость осмотического давления от концентрации:

1-ВМС;

2-неэлектролита;

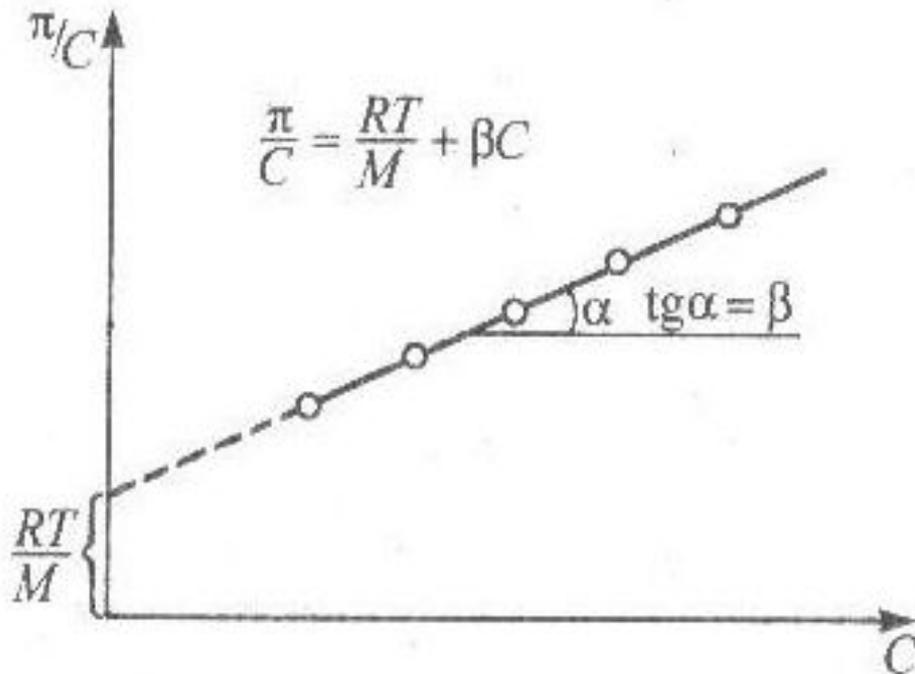
3-золя

У растворов ВМС π значительно больше вычисленного 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:

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

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



Нахождение M и β возможно с помощью графической зависимости π/c от C .

ОНКОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

В крови, содержащей неэлектролиты, электролиты и белки, каждый компонент вносит свой вклад в суммарное осмотическое давление.

Вклад, обусловленный наличием белков – **онкотическое давление.**

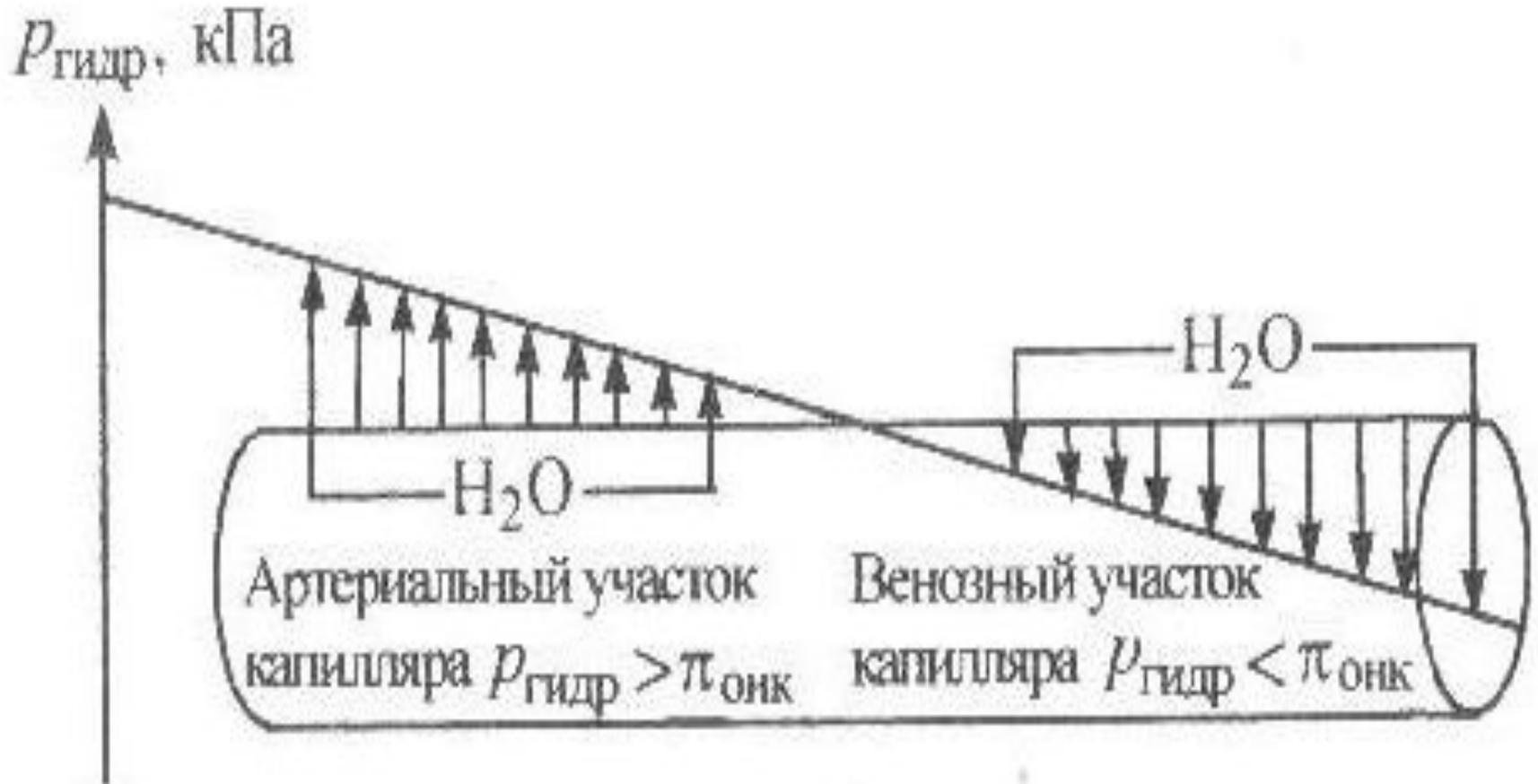
$$\pi (\text{крови}) = 740 - 780 \text{ кПа}$$

из него (0,5%)

$$\pi (\text{белков}) = 2,5 - 4,0 \text{ кПа}$$

Отклонения приводят к серьезным нарушениям.

Онкотическое давление играет важную роль в обмене водой между кровью и тканями, в распределении ее между сосудистым руслом и внесосудистым пространством.



**Онкотические отеки
(«почечные» и «голодные»)**



Наличие в клетке ионов, белков приводит к установлению **мембранного равновесия**

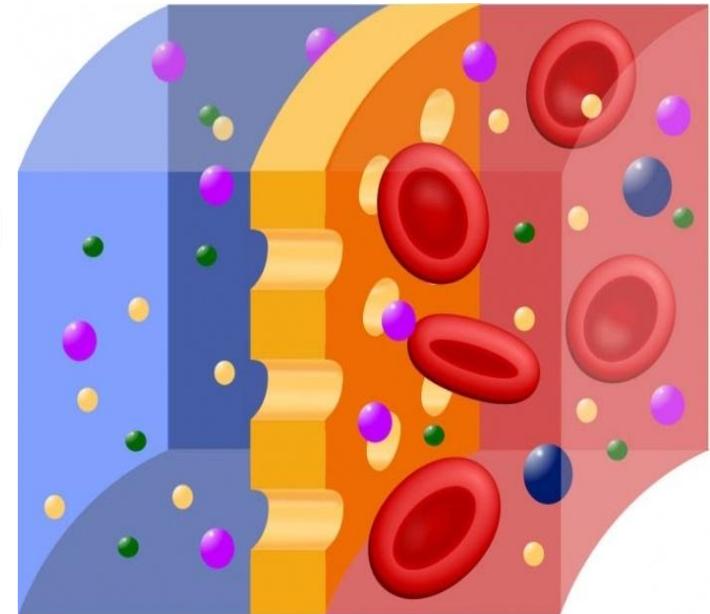
Доннана - равновесия, устанавливающегося в системе растворов, разделенных мембраной, непроницаемой хотя бы для одного вида частиц, присутствующих в системе.

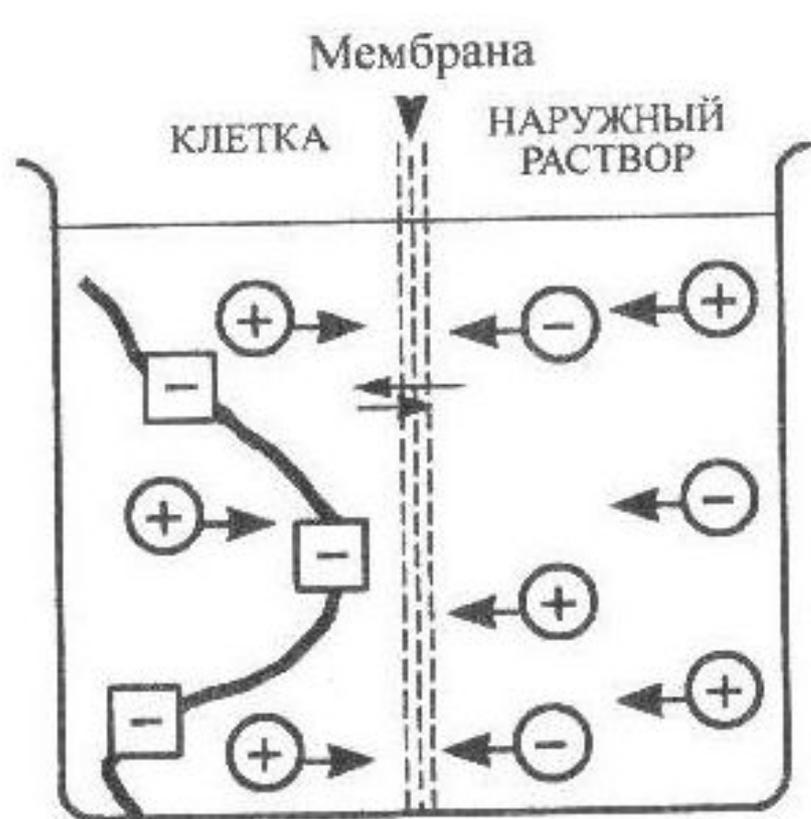


Фредерик Доннан
(1870-1956)

Условием равновесия является

**равенство произведения
концентраций подвижных
ионов по обе стороны
мембраны.**





$$\pi_{\text{вн}} = \pi_{\text{нар}}$$

$$[Kt^+]_{\text{вн}} = 3 < [Kt^+ + An^-]_{\text{нар}} = 6$$

Подвижные ионы:

$$[3\oplus] \quad [3\oplus] \text{ и } [3\ominus]$$

Исходное состояние



$$\pi_{\text{вн}} > \pi_{\text{нар}}$$

$$[Kt^+]_{\text{вн}} [An^-]_{\text{вн}} = [Kt^+]_{\text{нар}} [An^-]_{\text{нар}}$$

Подвижные ионы:

$$[4\oplus] \text{ и } [1\ominus] \quad [2\oplus] \text{ и } [2\ominus]$$

Равновесное состояние

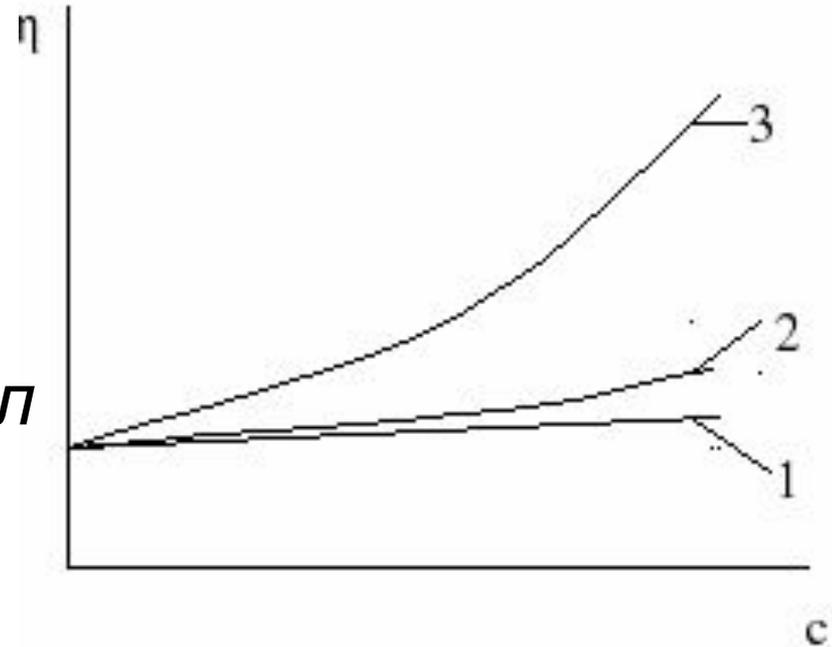
ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ВМС

Вязкость – мера сопротивления среды движению.

Зависит от:

1. Концентрации полимера.

Высокая вязкость из-за наличия гибких макромолекул увеличивает силу трения между слоями.



Вязкость раствора от концентрации:
1- для раствора низкомолекулярного вещества; 2 - для золя; 3 - для раствора полимера.

Для расчета вязкости очень разбавленных растворов ВМС, в которых макромолекулы не взаимодействуют друг с другом применяют **уравнение Штаудингера**:

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

$\eta_{уд}$ - удельная вязкость р-ра;

η, η_0 – вязкость р-ра и р-ля;

K - const, зависящая от природы полимера;

M - молекулярная масса полимера;

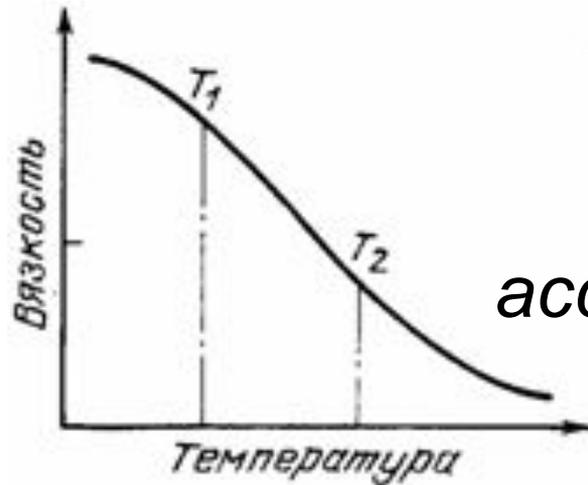
C - концентрация р-ра.

Уравнение применимо для жестких палочкообразных макромолекул. Для гибких глобулярных молекул применяется **уравнение Марка-Хувинка**:

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

α – степень свертывания и гибкость цепи

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



3. Температуры. Нагревание увеличивает скорость движения, препятствует образованию ассоциатов и структур, т.е. снижает вязкость растворов.

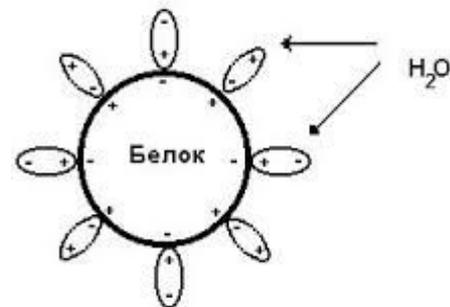
4. Времени. Со временем происходит структурирование полимера, что приводит к увеличению вязкости.

5. pH. Наименьшая вязкость в области ИЭТ, т.к. молекулы свернуты в плотные клубки.

Нарушение устойчивости

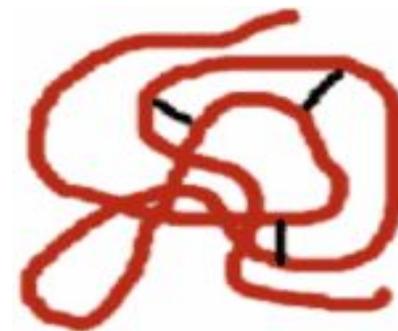
Устойчивость водного раствора белка определяется двумя факторами:

- наличием заряда белковой молекулы;
- наличием гидратной оболочки.



При удалении этих факторов белок выпадает в осадок. Данный процесс может быть обратимым и необратимым.

Обратимое осаждение (высаливание или ренатурация) - под действием веществ, после удаления которых белок вновь возвращается в свое исходное (нативное) состояние.



Нативная
молекула
белка

Используют:

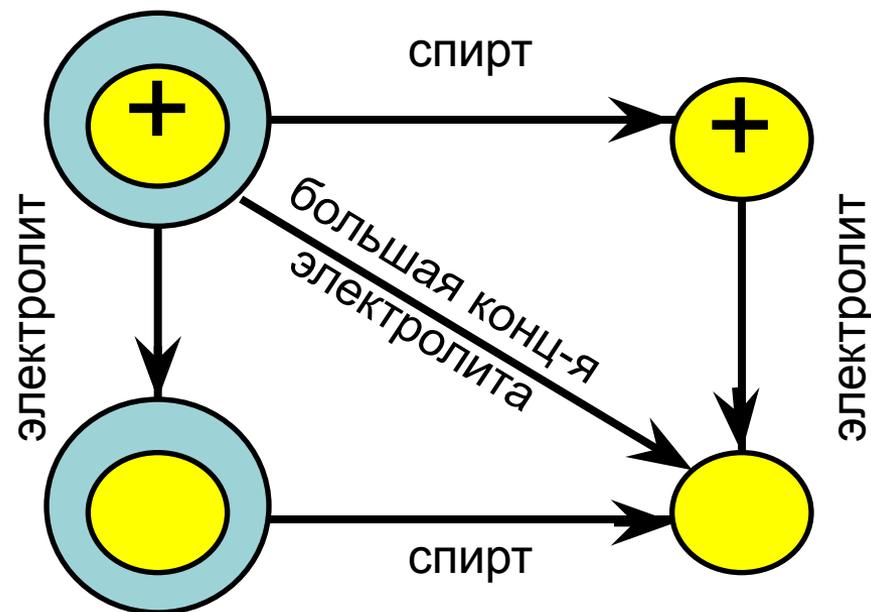
1) соли щелочных и щелочноземельных металлов



← Усиление высаливающего действия

2) растворители, в котором белок хуже растворим (спирт, ацетон).

Схема Кройта



Необратимое осаждение – полное разрушение пространственной структуры белка, приводящие к потере ими нативных свойств (растворимости, биологической активности и др.).

Такой белок называется денатурированным, а процесс **денатурацией**.



Денатурированная молекула белка. Черточки обозначают связи в молекуле нативного белка, разрывающиеся при денатурации

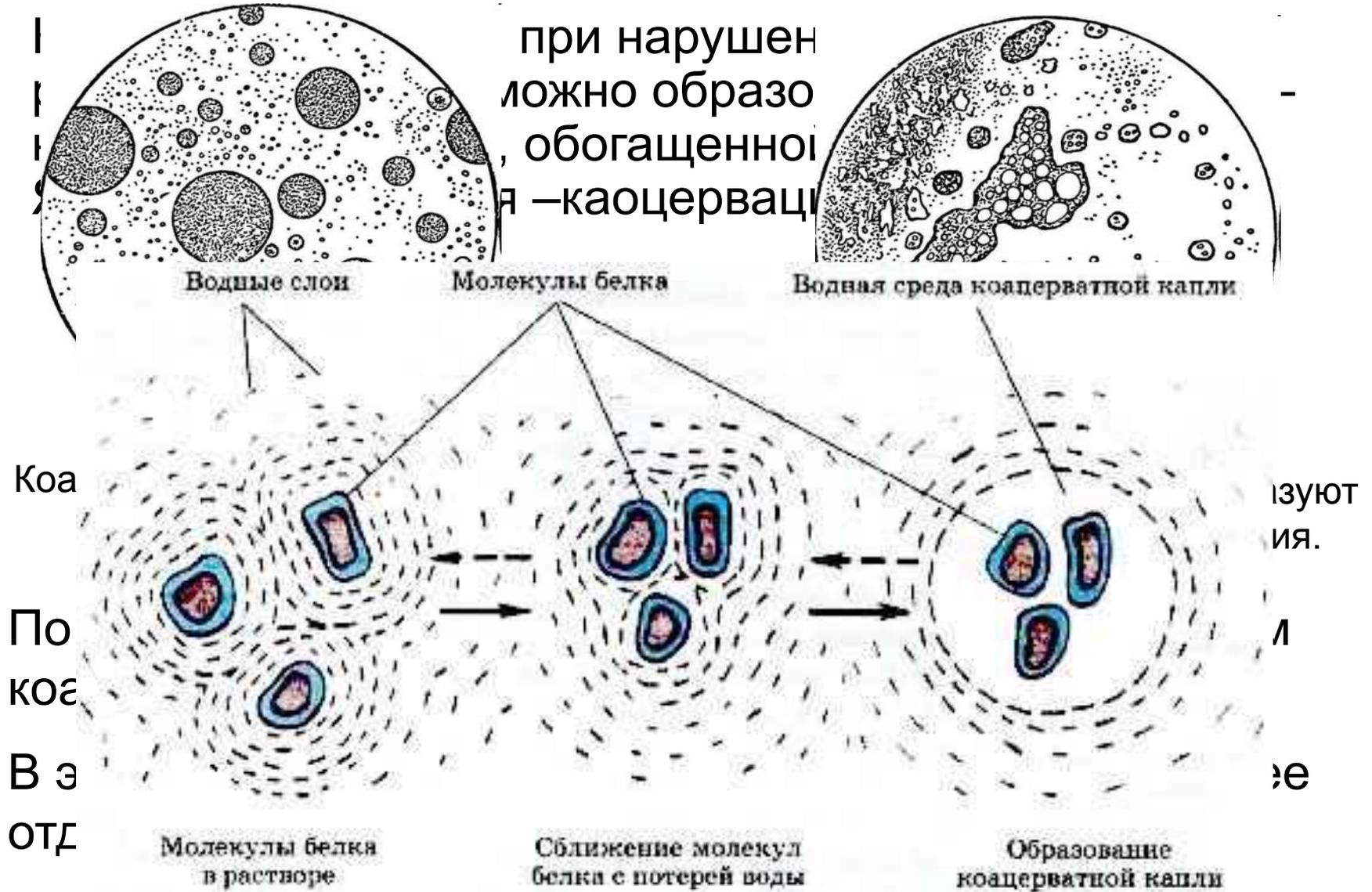
Вызывают:

1. Температура.
2. Тяжелые металлы.
3. Кислоты, щелочи.



КОАЦЕРВАЦИЯ

при нарушении водного баланса образуются обогатленные белком капли — коацерваты



A gloved hand is pouring a yellow liquid from a test tube into a flask that already contains a red liquid. The background is a light green gradient with a white zigzag pattern at the bottom.

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*.

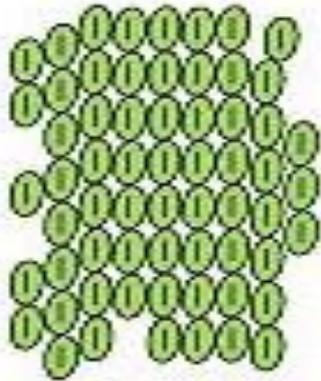
Понятие *гель* и *гелеобразование* относят к переходу лиофобных ДС (золей, суспензий) в вязкодисперсное состояние.

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

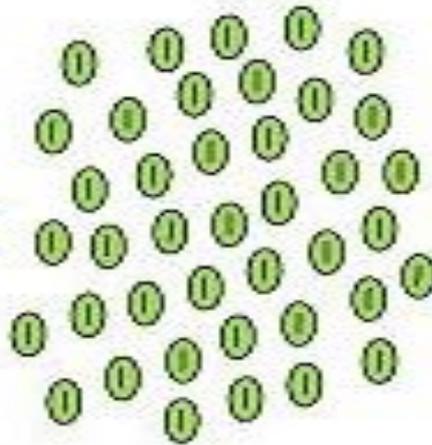
Разнятся эти понятия только по природе компонентов, но близки по механизму образования и свойствам. В последнее время их не разделяют и отдают предпочтение термину *гель* (от лат *gelo*-застываю).

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

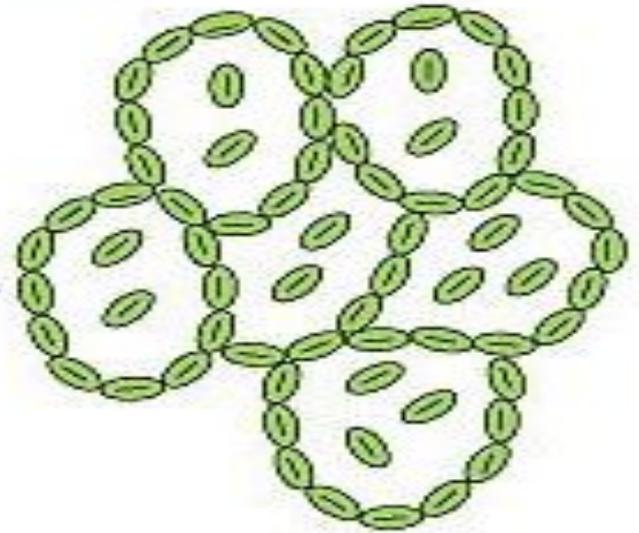
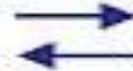
Студень (гель) – связнодисперсная система, содержащая сплошную пространственную сетку из частиц полимера (ДФ), в ячейках которой заключен растворитель.



Твердый
коллоид



Золь



Гель

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

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



Например,

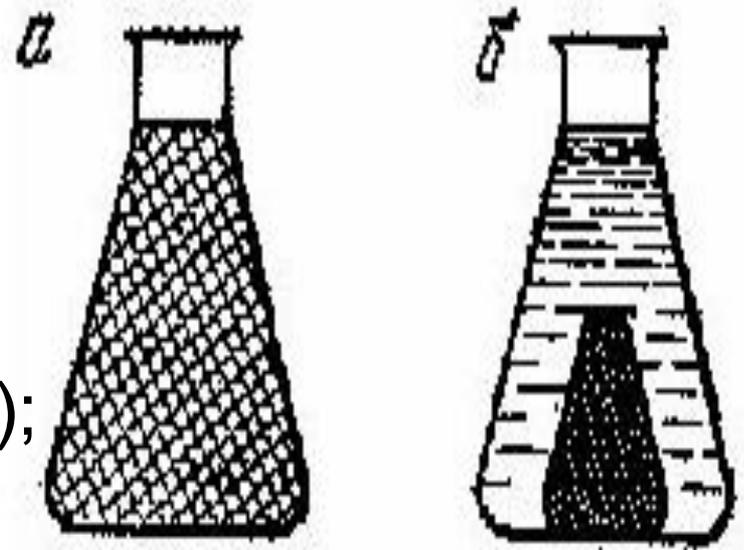
- при сотрясении мозга и последующем восстановлении его структур;
- встряхивание кефира, кетчупа в бутылке.

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.



а) гель до синерезиса;
б) разделение геля на две фазы