

Лекция 18

Растворы ВМС

ПЛАН

**18.1 Общая
характеристика ВМС**

**18.2 Набухание и
растворение ВМС**

18.3 Полиэлектролиты

18.4 Коллоидная защита

18.1 Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называют вещества, имеющие молекулярную массу от 10 тысяч до нескольких миллионов.

Длина макромолекулы в вытянутом состоянии составляет $\sim 1\ 000$ нм.

К природным ВМС (биополимерам)

**относятся крахмал,
целлюлоза, декстраны,
нуклеиновые кислоты,
белки, натуральные
каучуки.**

Синтетические

полимеры являются

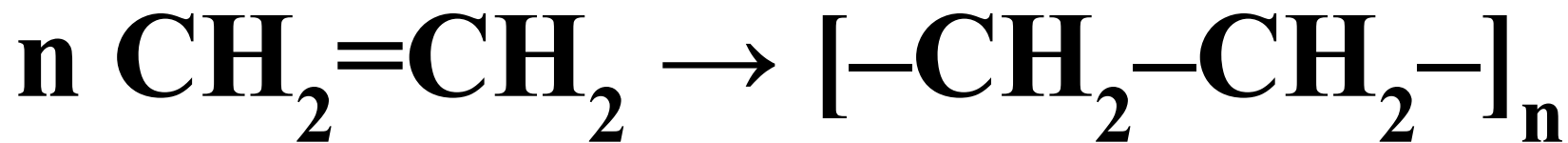
продуктами реакций

полимеризации и

поликонденсации.

Реакции полимеризации

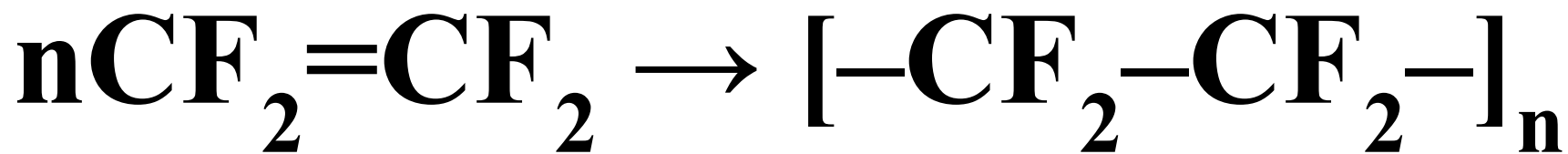
1) Полиэтилен



Применение:

**пленки, трубы, флаконы,
бутылочки.**

2) Тефлон



Применение:

**протезы сердечного клапана
и кровеносных сосудов.**

Реакции поликонденсации

Найлон-продукт

поликонденсации адипиновой

кислоты с

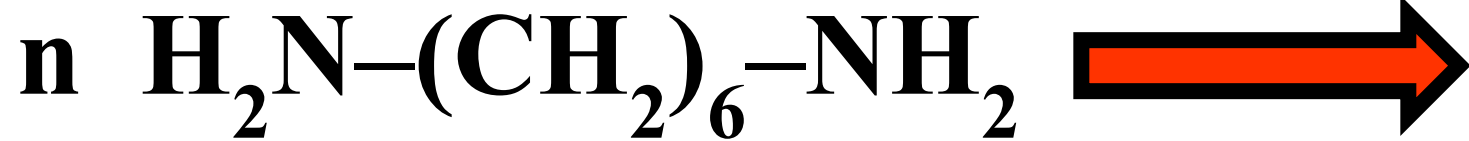
гексаметилендиамином;

используется для получения

искусственных волокон и

шовного материала в хирургии.

Получение нейлона



Классификация ВМС

1. По конфигурации цепи

а) **линейные**



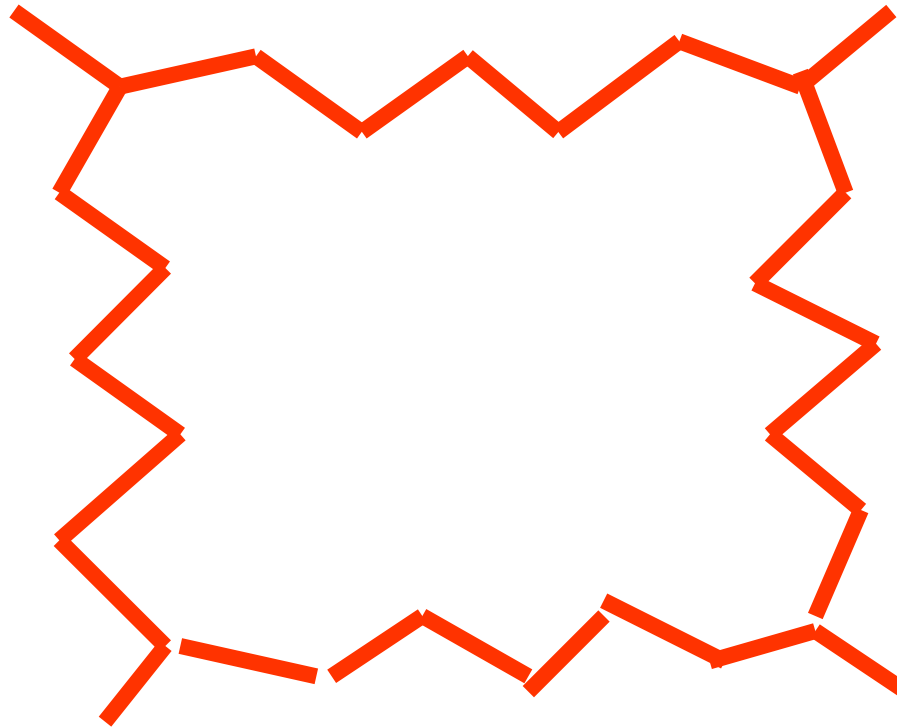
желатин, натуральный каучук

б) разветвленные



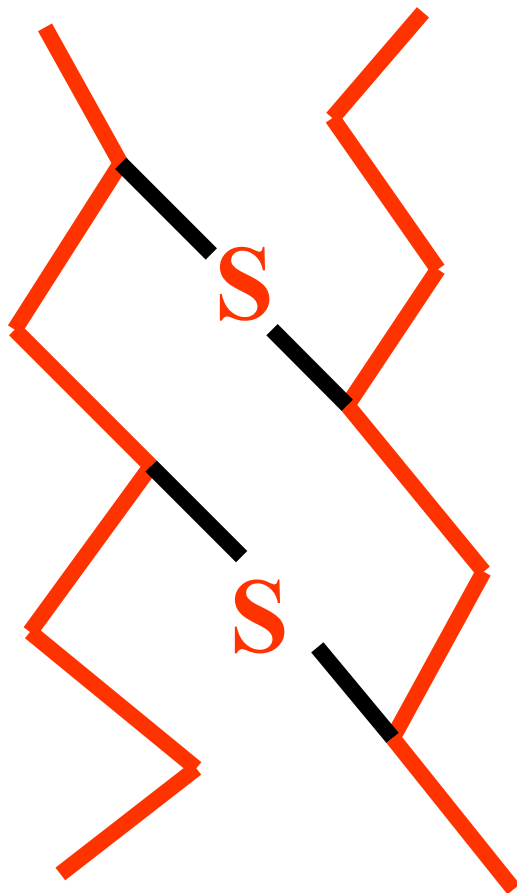
крахмал, гликоген

В) пространственные



**фенолформальдегидные
СМОЛЫ**

Г) сшитые



резина

2. По элементному составу:

- **Гомоцепные ВМС**

**полимерные цепи состоят
только из атомов углерода;
их получают реакцией
полимеризации (тефлон)**

- **Гетероцепные ВМС**

содержат в цепи не только углерод, но и гетероатомы (N, S и др.); их получают реакцией поликонденсации (найлон).

3. По значению молярной массы

- **Монодисперсные ВМС** состоят из молекул, имеющих одинаковую молярную массу (гемоглобин и др. белки);

- **Полидисперсные ВМС** состоят из молекул различной массы (ДНК, фибриллярные белки, каучуки). Для них рассчитывается **среднеарифметическая молярная масса:**

$$M = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots}$$

**Специфическими
свойствами полимеров
являются:**

- Гибкость цепей,**
- Наличие прочных
межмолекулярных связей**

18.2 ВМС могут
образовывать как
истинные, так и
коллоидные
растворы.

Истинные растворы

**образуются при растворении
полярного полимера в
полярном растворителе (белок
в воде) или неполярного
полимера в неполярном
растворителе (каучук в
бензоле).**

**Растворению
полимеров
предшествует их
набухание.**

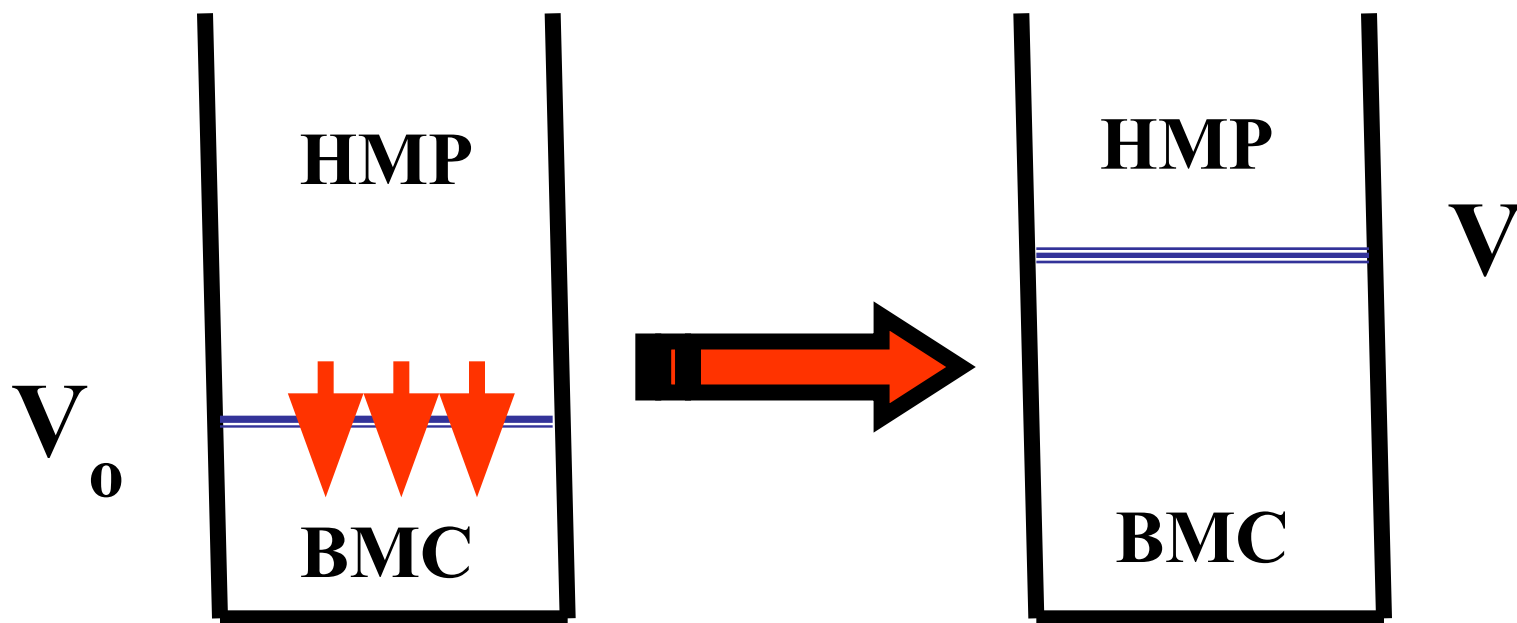
Набухание ВМС

– это увеличение объема и массы полимера вследствие односторонней диффузии низкомолекулярного растворителя в высокомолекулярное вещество.

Диффузия молекул ВМС в растворитель не протекает

**из-за их низкой подвижности,
обусловленной большой
молярной массой и наличием
межмолекулярных сил.**

Набухание полимера



Мерой набухания служит степень набухания полимера (α):

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}$$

где V_0 и V – начальный и конечный объем полимера

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

где m_0 и m – начальная и конечная масса полимера

Набухание



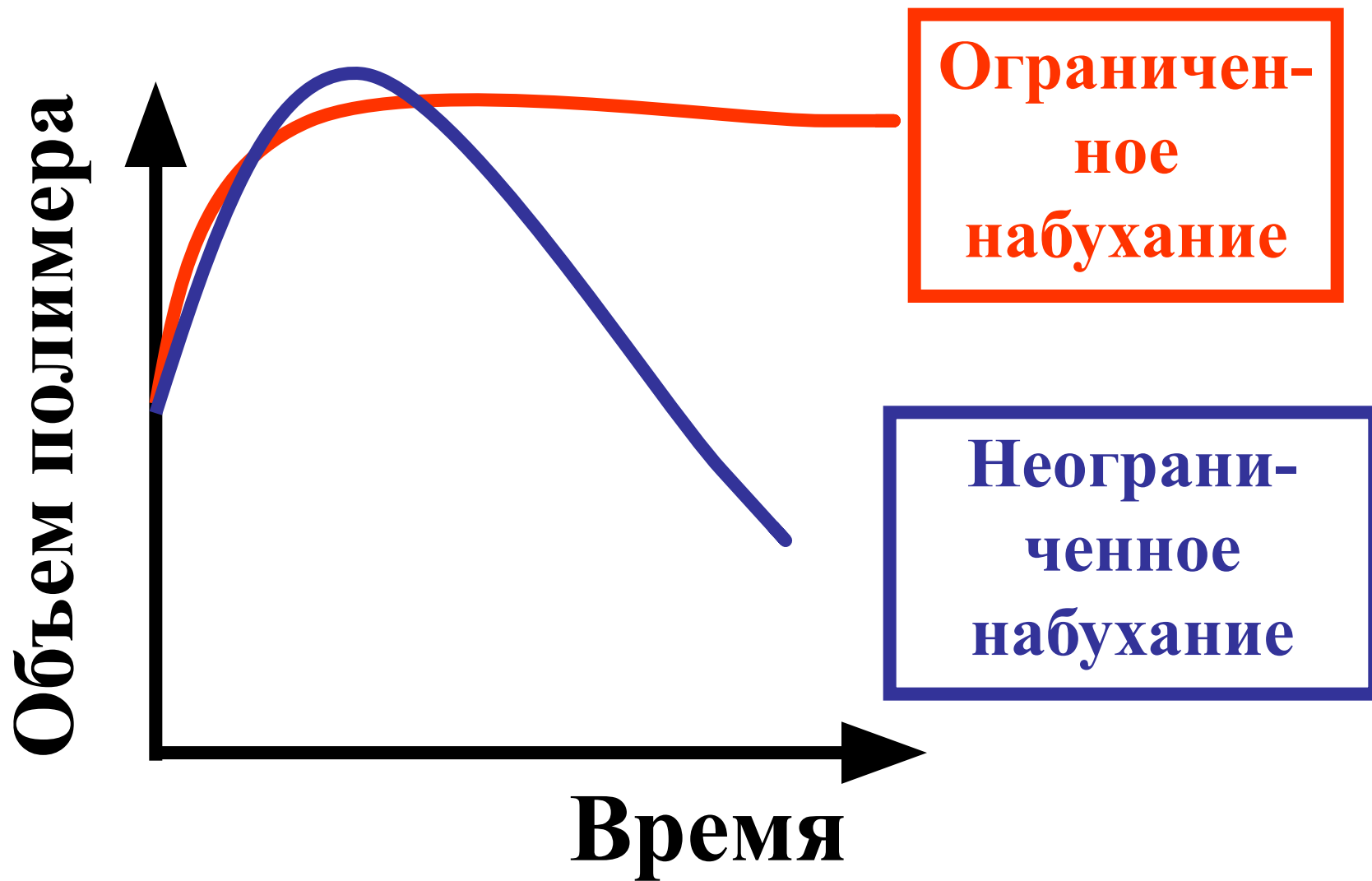
**Ограни-
ченное**

**Неогра-
ниченное**

**Ограниченное набухание
(желатин в холодной воде)
приводит к образованию
геля. Гель – это состояние
вещества, являющееся
промежуточным между
твердым и жидким.**

**Неограниченное
набухание (желатин
в горячей воде)
завершается
образованием
истинного раствора.**

Кинетические кривые набухания



**На процесс набухания
влияет:**

**1) Природа ВМС и
растворителя:**

**«Подобное растворяется
в подобном»**

2) Конфигурация цепи полимера; линейные и разветвленные ВМС лучше набухают, чем пространственные и сшитые;

3) Кислотность среды (у амфотерных полиэлектролитов)

4) Температура:
при нагревании
увеличивается степень
набухания, так как
возрастает скорость
диффузии
низкомолекулярного
растворителя в полимер.

**В механизме
физиологических
процессов набухания
играет большую роль:
рост организма,
сокращение мышц,
тканевый обмен.**

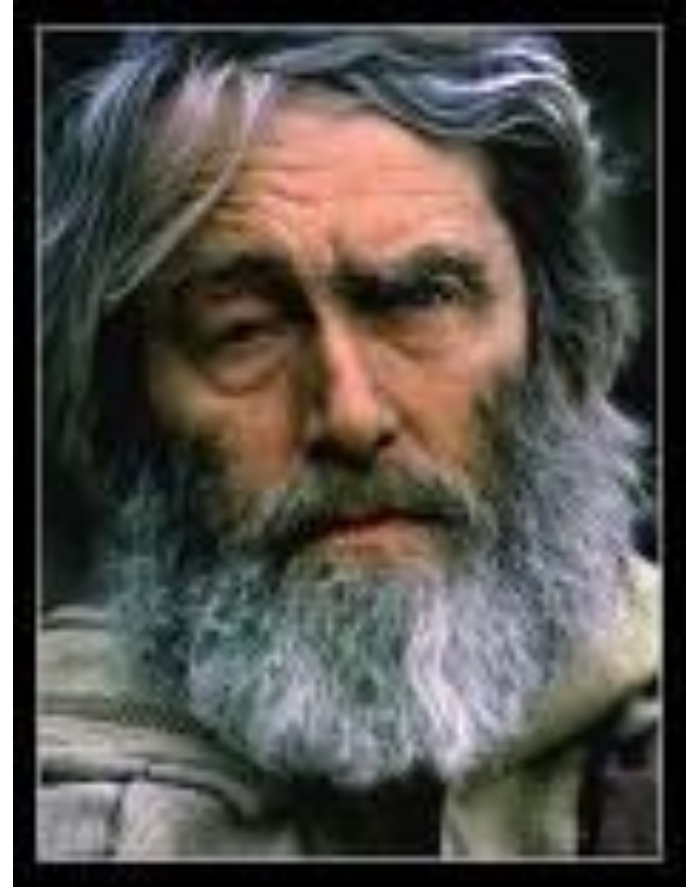
К набуханию
способны кожа,
ткани мозга,
стекловидное
тело глаза.



**Степень набухания меняется
при патологических
процессах: ожог, воспаление,
травма.**

Старение человека

**сопровождается
уменьшением
способности
тканей организма
к набуханию.**



**Растворы ВМС и коллоидные
растворы существенно
отличаются друг от друга,
однако существует и некоторая
общность их свойств,
обусловленная близкими
значениями длины молекул
полимера и диаметра
коллоидных частиц золей.**

**Растворы
ВМС**

Золи

**Устойчивы,
образуются
самопроизволь-
но**

**Не устойчивы,
образуются
несамопроиз-
вольно**

**Гомоген-
ные**

**Микрогете-
рогенные**

**Концентра-
ция**

10-15 %

**Концентра-
ция**

менее 1%

**Устойчивость
обусловлена
эффектом
сольватации**

**Устойчивость
обусловлена
наличием
ДЭС**

**Набухают и
могут
растворяться**

**Не набухают
и не раст-
воряются**

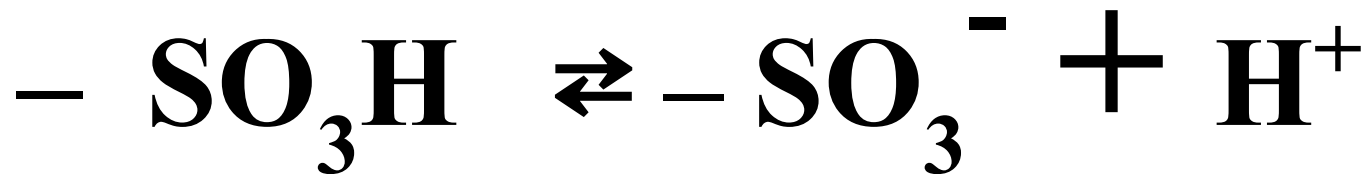
**При боковом
освещении да-
ют **размытый
конус Тиндалля****

**Образуют
**четкий конус
Тиндалля****

**18.3 Полиэлектролиты –
это ВМС, содержащие
ионогенные группы.**

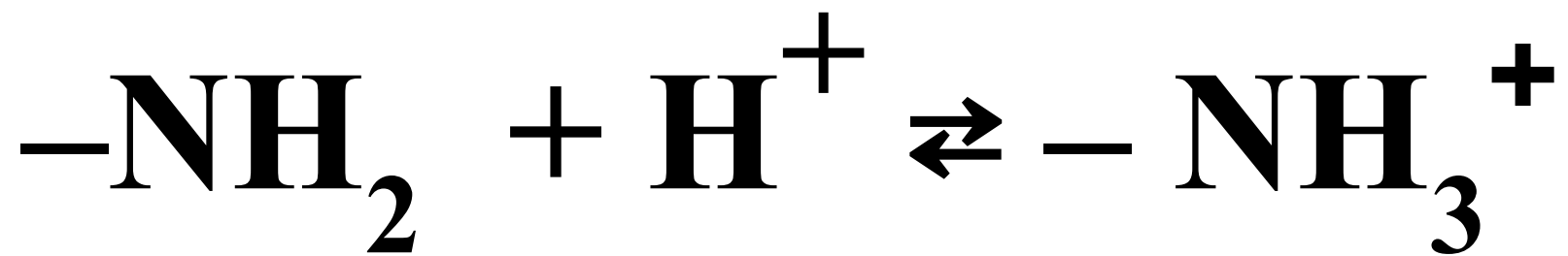
**По характеру
ионогенных групп
полимеры делятся на три
вида.**

1. Полиэлектролиты кислотного типа



растворимый крахмал,
гуммиарабик.

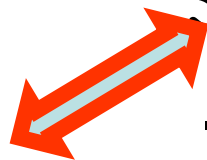
2. Полиэлектролиты основного типа



**3. Амфотерные
полиэлектролиты
(полиамфолиты) – это
ВМС, содержащие и
кислотные, и основные
группы.**

**Важнейшие из них –
белки.**

Кислотно-основное равновесие в растворах белков



Анионная

форма



Катионная

форма

Особым состоянием белка является его изоэлектрическое состояние, в котором суммарный заряд белковой молекулы равен нулю. Упрощенно можно считать, что белок существует в виде биполярного иона:

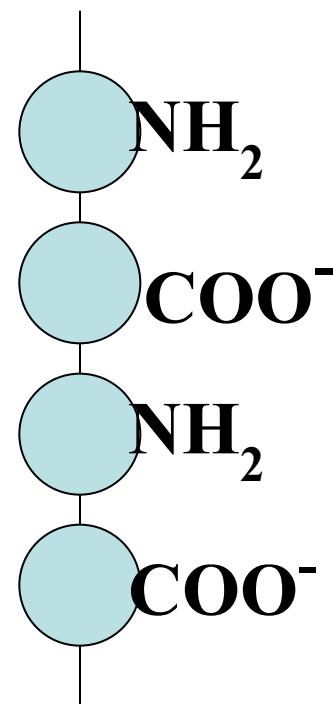
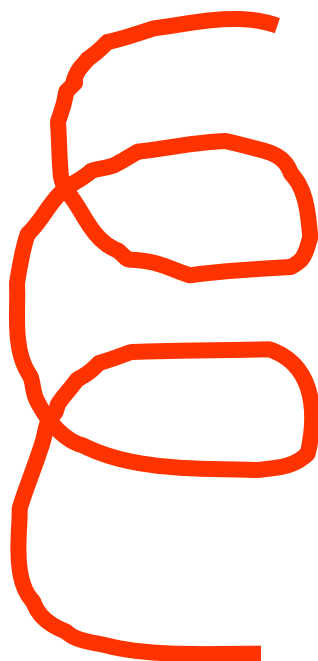
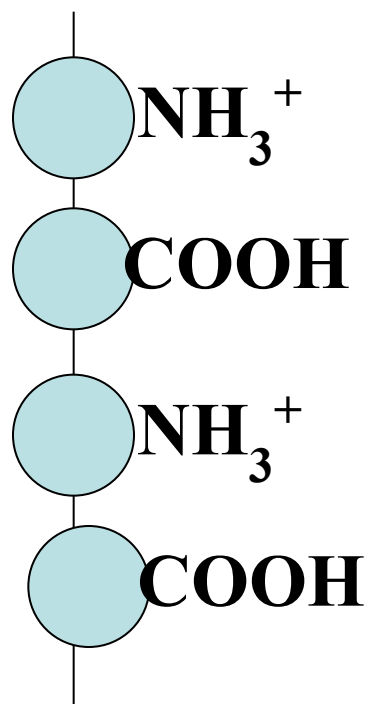


Изоэлектрическая точка
(ИЭТ или pI)– это значение pH
раствора, при котором
полиамфолит находится в
изоэлектрическом состоянии.

Для большинства белков pI
изменяется в диапазоне 4,5-6,0.

**В ИЭТ белки имеют
специфические
свойства, что
объясняется особой
конфигурацией их
молекул.**

Конфигурации белковой молекулы



$\text{pH} < \text{ИЭТ}$

**Молекула
линейна**

ИЭТ

**Молекула
свернута в
спираль**

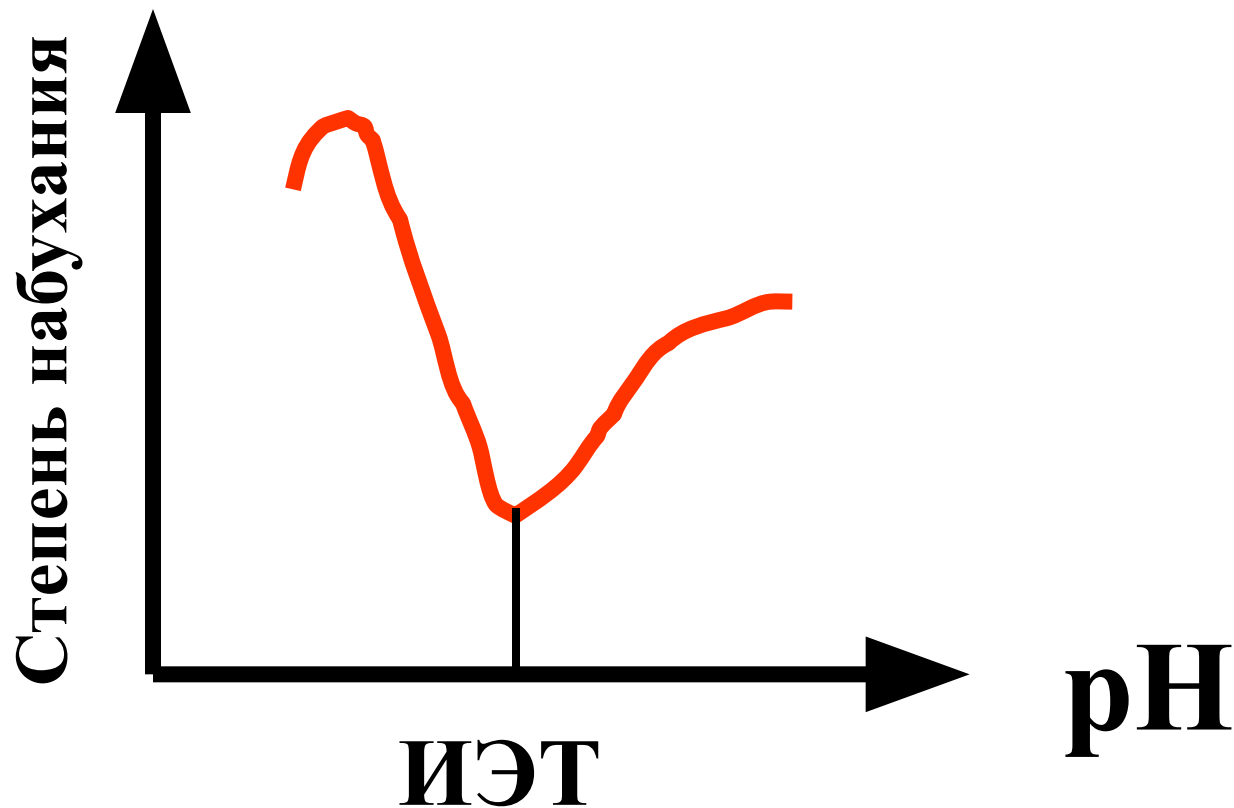
$\text{pH} > \text{ИЭТ}$

**Молекула
линейна**

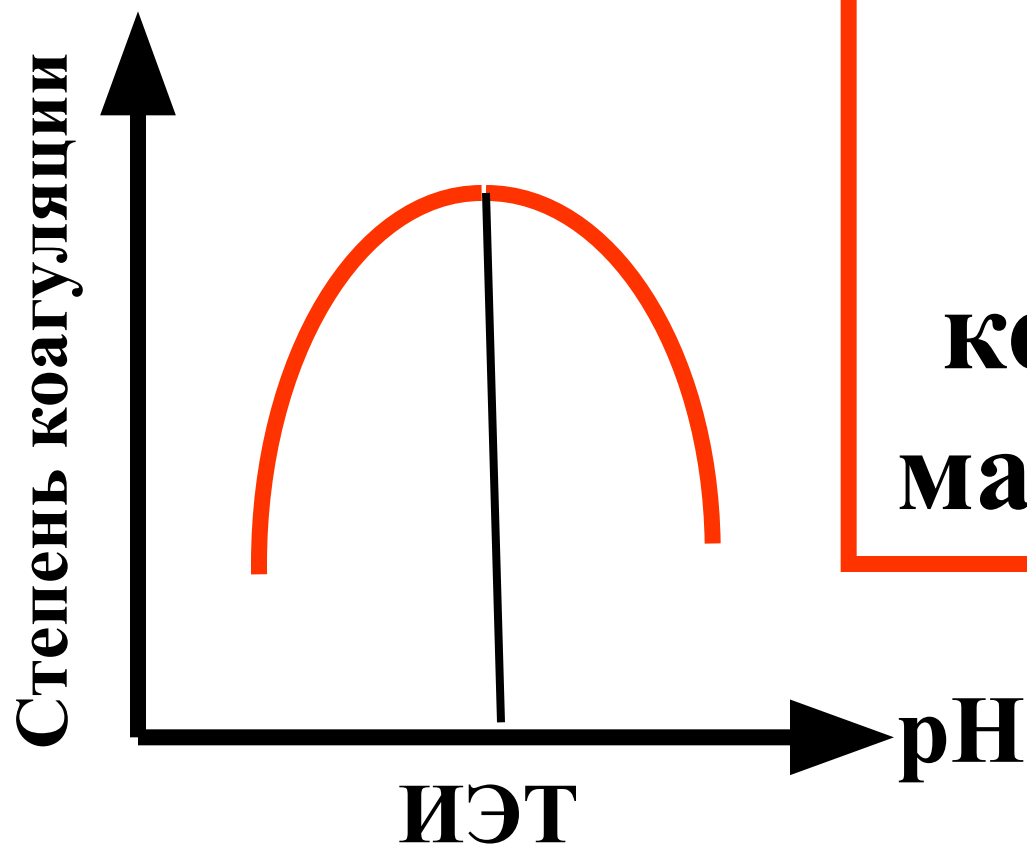
Методы экспериментального определения ИЭТ белков

**1) Путем измерения
степени набухания белков
в растворах с различной
кислотностью.**

В ИЭТ степень набухания белка минимальна



2) Путем измерения степени коагуляции белка в растворах с различной кислотностью



**В ИЭТ
степень
коагуляции
максимальна**

Важнейшими факторами, вызывающими коагуляцию белка и других ВМС являются:

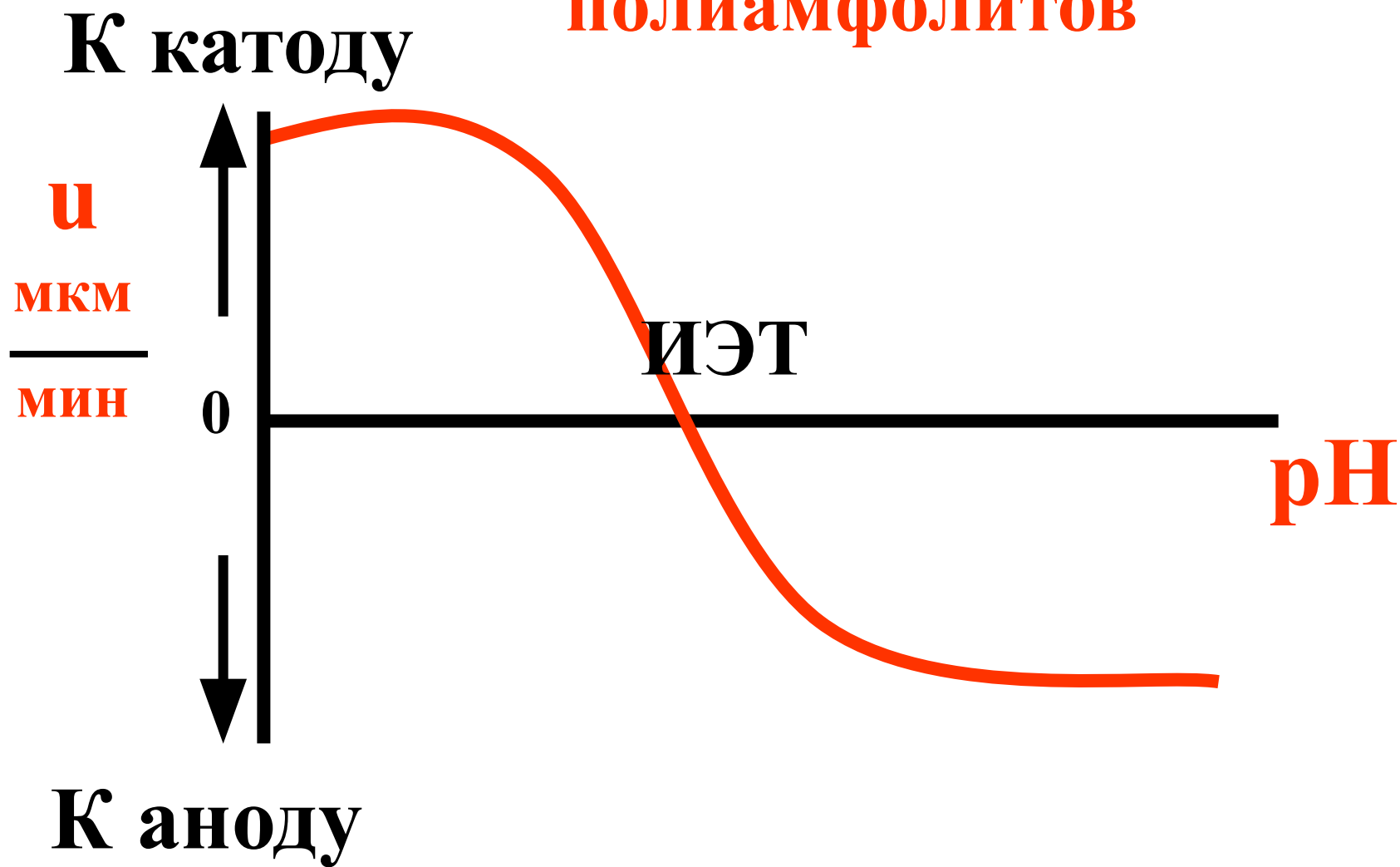
- **добавление электролитов (высаливание),**
- **добавление нерастворителей – жидкостей, в которых полимер практически не растворим.**

Коагулирующее действие как электролитов, так и нерастворителей обусловлено их десольватирующим действием; они связывают молекулы растворителя, уменьшая тем самым плотность сольватной оболочки вокруг молекул ВМС.

**3) Путем измерения
электрофоретической
подвижности белков (и) в
растворах с различной
кислотностью**

**В ИЭТ электрофоретическая
подвижность белков равна
нулю, так как их молекулы
электронейтральны.**

Кривая электрофоретической подвижности белков и других полиамфолитов



Электрофорез

используют не только
для определения ИЭТ,

но и для **разделения**
смесей белков на
фракции.

18.4 Коллоидная защита

**- ЭТО ПОВЫШЕНИЕ ПОРОГА
КОАГУЛЯЦИИ
ГИДРОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ В
ПРИСУТСТВИИ ВМС И
ПАВ.**

Механизм защитного действия

Молекулы ВМС

**адсорбируются на поверхности
частиц дисперсной фазы в
результате чего их поверхность
становится **лиофильной** и
покрывается защитной
сольватной оболочкой.**

**Мерой защитного действия
ВМС является «золотое»**

**число - минимальная масса
(мг) сухого полимера,
необходимая для защиты 10
мл золя золота от
коагуляции при добавлении
1мл 10% раствора NaCl.**

Золотые числа некоторых полимеров (мг)

желатин	0,008
гемоглобин	0,05
казеин	0,01
крахмал	25

**Измерение «золотого» числа
спинномозговой жидкости
используется как важный
диагностический тест; оно
существенно отличается от
нормы при менингите и
некоторых других
заболеваниях.**

**Кроме «золотых», для
количественной оценки
защитного действия ВМС
используют «рубиновые»,
«серебряные»,
«железные» и другие
числа.**

**Коллоидная защита играет
важную роль в
жизнедеятельности организма.**

**Белки крови стабилизируют
дисперсии жиров, холестерина и
малорастворимых солей кальция,
предупреждая их выделение на
стенках кровеносных сосудов.**

**При пониженной
защитной функции
белков возникает
целый ряд
заболеваний: подагра,
атеросклероз, кальциноз,
образование почечных и
печеночных камней.**



**Способность крови
удерживать в
растворенном состоянии
большое количество
газов (O_2 и CO_2)
также обусловлена
защитным действием
белков.**

**В фармацевтической
промышленности**

защитные свойства ВМС

используются для

получения

концентрированных зольей

серебра, ртути, золота и их

радиоактивных изотопов.

Например, лекарственный препарат колларгол – это коллоидный раствор, содержащий 70% высокодисперсного металлического серебра, стабилизированного гидролизатами белков.



**Благодарим
за
внимание!!!**