

# Высокомолекулярные соединения (ВМС)

- *Высокомолекулярными соединениями* называют соединения сложного химического строения с молекулярной массой порядка  $10^4$ - $10^6$  атомных единиц массы.
- Структурными единицами ВМС есть макромолекулы, что состоят с большого числа отдельных групп атомов (элементарных звеньев), связанных между собой ковалентными химическими связями.

# **Классификация ВМС**

По происхождению ВМС разделяют на три группы:

- *природные*, которые образуются в процессе биосинтеза (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды)
- *искусственные*, которые получают в результате химической обработки полимеров (производные целлюлозы)
- *синтетические*, которые получают с низкомолекулярных соединений с помощью реакции полимеризации (например: полиэтилен) или поликонденсации (например капрон, нейлон)

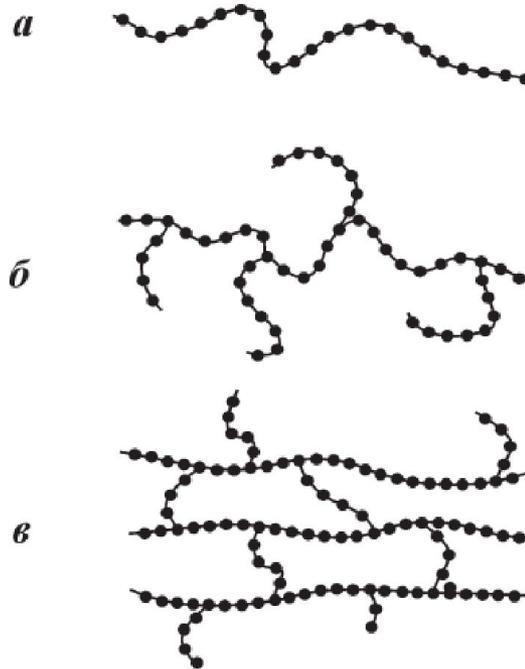
# По происхождению цепи ВМС делят

на:

*линейные* – имеют длинные цепи, толщина которых значительно меньше чем длина (например натуральный каучук, полиэтилен, амилоза крахмала)

*разветвленные* – имеют длинную цепь с боковыми ответвлениями (например гликоген)

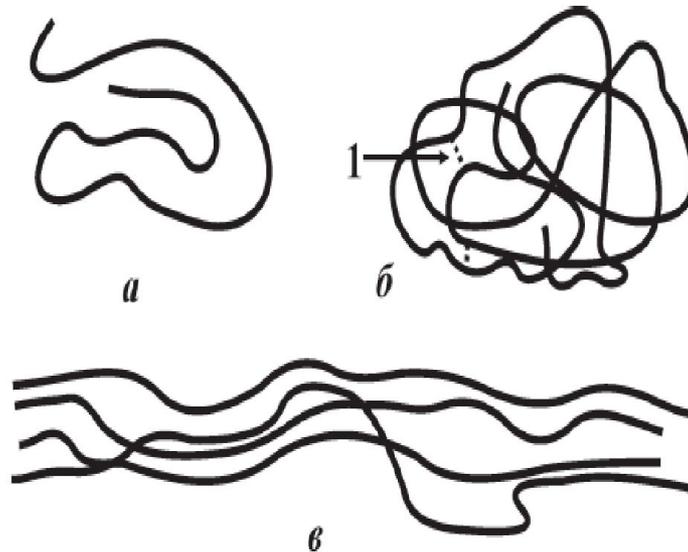
*сетчатые* – длинные цепи соединены между собой в пространстве поперечными химическими связями в виде сетки (например вулканизированный каучук, целлюлоза)



# По форме макромолекул полимеры делят на:

*глобулярные* (globulus - шар) – это полимеры, молекулы которых завиты в сферические клубки – глобулы. (например растворимые в воде белки, гемоглобин крови фермент желудочного сока пепсин)

*фибриллярные* (fibrilla- волокно) – это полимерь макромолекулы которые имеют линейные или слаборазветвленные цепи (например миозин-белок мышц, кератин – белок волос, коллаген и эластин – белок кожи)



# Свойства растворов ВМС как истинных растворов.

- образуются самопроизвольно при простом смешивании компонентов и сопровождаются уменьшением свободной энергии Гиббса.
- - термодинамически устойчивые, равновесные системы, которые могут существовать достаточное время без стабилизаторов
- - гомогенные системы, в которых растворенное вещество находится в виде молекул огромных размеров – макромолекул, где нет четкой границы раздела с растворителем.
- -растворы ВМС могут быть как молекулярными так и ионными.
- - для растворов ВМС свойственна обратимость, то есть самопроизвольное растворение сухого остатка ВМС при давлении растворителя.

# Свойства ВМС как дисперсных систем

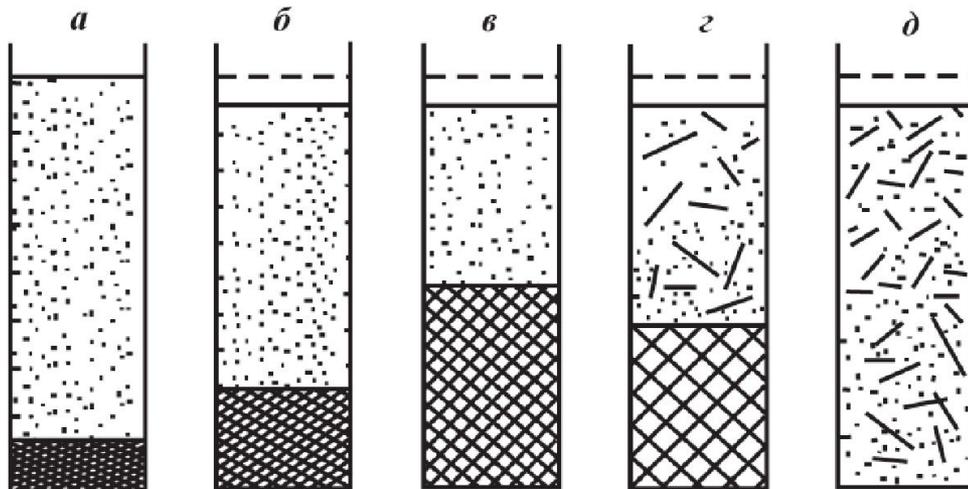
- малая скорость диффузии макромолекул, и как результат, медленное течение всех процессов
- - макромолекулы неспособны проходить сквозь полупроницаемые мембраны, то есть имеют способность к диализу и ультрафильтрации.
- - способность рассеивать свет
- - большая вязкость
- - малое осмотическое давление, даже при больших концентрациях ВМС

# Коллоидная защита

- *Коллоидная защита*- это явление увеличения стойкости лиофобных золей путем добавления небольших количеств ВМС
- *Защитное число* – это число миллиграмм сухого защитного вещества, которое необходимо прибавить к 1 л соответственного золя чтобы защитить его от коагуляции добавлением 1 мл раствора с массовой частью натрия хлорида 10%.
- Защитное действие специфическое и зависит от природы золя, степени дисперсности, рН среды.

# Набухание полимеров

- Набухание- это самопроизвольный процесс поглощения высокомолекулярным соединением больших количеств низкомолекулярной жидкости, и сопровождается значительным увеличением объема и массы полимера.



# Стадии набухания.

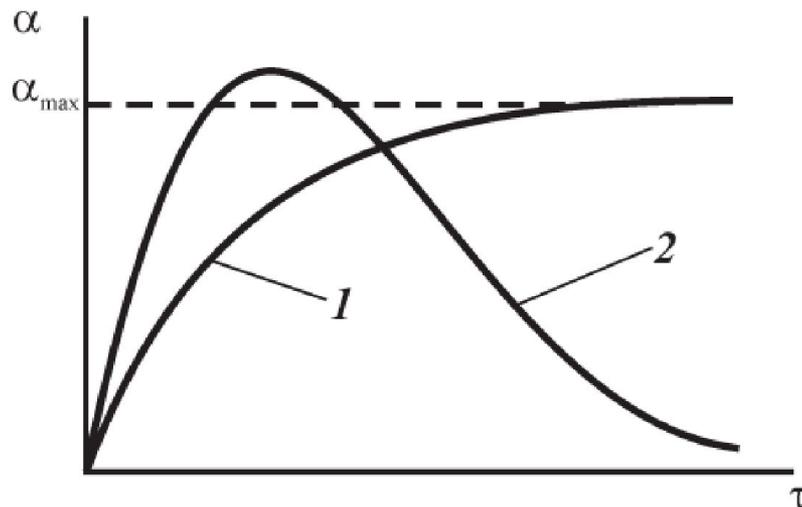
- *Первая стадия:* небольшое количество молекул растворителя проникает в ВМС, заполняет промежутки между цепями и сольватирует определенные группы.
- Стадия сольватации сопровождается выделением теплоты, которую называют теплотой набухания.
- *Контракция* – это уменьшение объема системы в целом. (сумма объемов полимера до набухания и поглощенной жидкости больше чем объем полученной системы).
- *Вторая стадия:* не выделяется теплота, значительно увеличивается масса и объем полимера.

# Ограниченное набухание.

- Это процесс, который заканчивается одной из стадий набухания и образуется эластичный студень. Ограниченное набухание не переходит в растворение. (например: желатин в воде комнатной температуры)

# Неограниченное набухание

- Это набухание заканчивающееся растворением. (например альбумин, желатин в горячей воде)



Кинетические кривые ограниченного (1) и неограниченного (2) набухания

# Степень набухания

- *Степень набухания* ( $\alpha$ ) – это масса или объем жидкости, что поглощается единицей массы или объема полимера

$$\alpha = m - m_0 / m_0$$

ИЛИ

$$\alpha = V - V_0 / V_0$$

# Факторы, которые влияют на набухание.

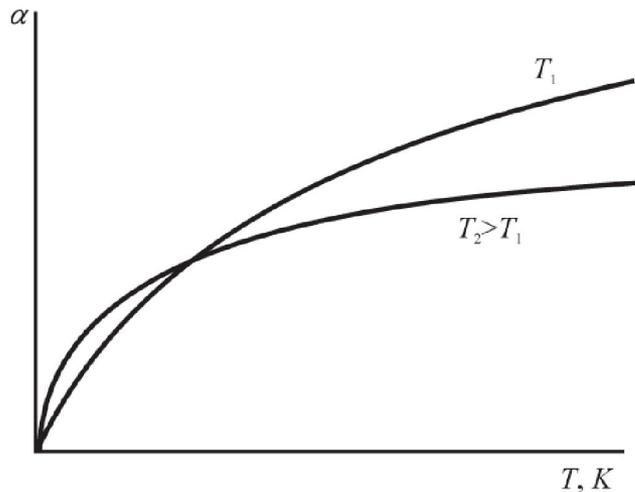
- ***1. Природа полимера и растворителя***
- Набухание зависит от химического строения цепей полимера и молекул растворителя. Если звенья полимерных цепей и молекулы растворителя близки по полярности то набухание происходит, а если отличаются то набухание и растворение не происходит.

## ***2. Молекулярная масса полимера.***

- Чем больше молекулярная масса полимера, тем больше энергия взаимодействия между цепями.
- С увеличением молекулярной массы способность к растворению в том же растворителе уменьшается.

# 3. Температура.

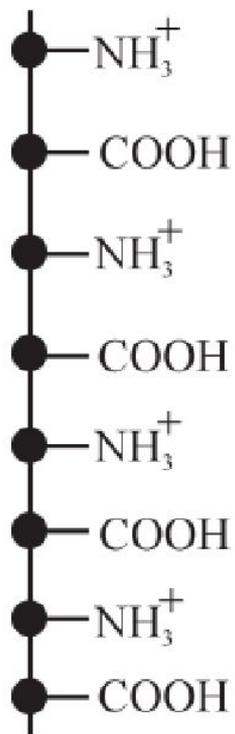
- Для большинства полимеров с увеличением температуры степень набухания увеличивается.



Зависимость степени набухания от температуры

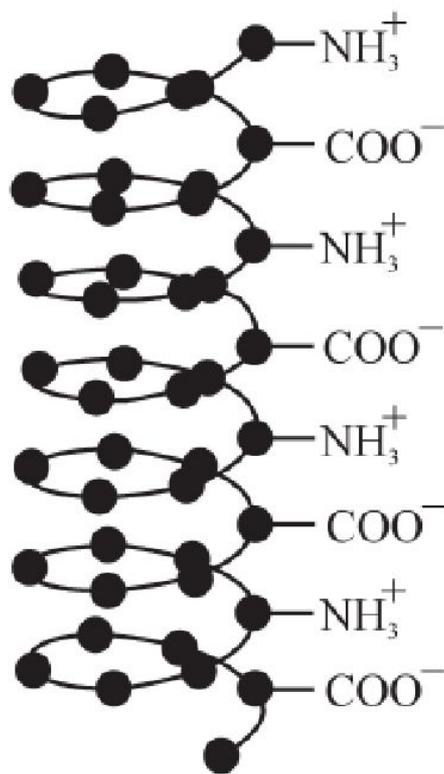
## 4. рН среды.

- Набухание минимальное в изоэлектрической точке.
- Изменение рН в кислую или щелочную сторону от изоэлектрической точки приводит к увеличению набухания.
- *Изоэлектрическая точка* – это значение рН – при котором вещество находится в изоэлектрическом состоянии, то есть когда на поверхности вещества возникает одинаковое количество положительных и отрицательных зарядов. Сумма электрических зарядов равна нулю.



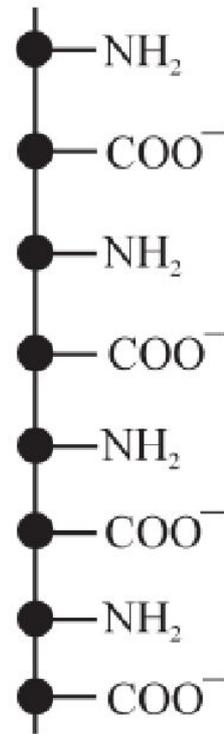
$\text{pH} < \text{pH}_{\text{ИЕТ}}$

*a*



$\text{pH} = \text{pH}_{\text{ИЕТ}}$

*b*

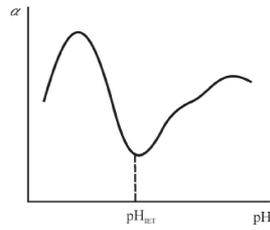


$\text{pH} > \text{pH}_{\text{ИЕТ}}$

*v*

Форма отдельных звеньев молекулы белка при разных значениях pH раствора:

а- катионная форма; б- изоэлектрическое состояние; в- анионная форма



Влияние pH на степень набухания

# 5. Электролиты.

- На набухание влияют анионы нейтральных солей и незначительно катионы.
- Причем одни анионы усиливают набухание, а другие подавляют это.



Увеличивают  
набухание

не влияют  
на набухание

уменьшают  
набухание

## ***6. Степень подробности.***

- Чем больше степень подробности, тем больше поверхность стыка полимера с растворителем.  
Проникновение молекул растворителя в ВМС увеличивается.