

ВМС и их растворы

Лекция №2

Основные программные вопросы:

1) полиэлектролиты, полинеэлектролиты, полиамфолиты; методы определения изоэлектрической точки полиамфолитов;

2) осмотические свойства растворов ВМС;

3) факторы устойчивости растворов ВМС. Высаливание; коацервация и микрокоацервация, их биологическое значение. Микрокапсулирование, застуднение, синерезис.

Полиэлектролиты и полимерные неэлектролиты. Полиамфолиты, их изоэлектрическая точка и методы ее определения.

Под полиэлектролитами понимают те ВМС, элементарное звено которых содержит ионогенную группу (нуклеиновые кислоты, белки, полисахариды, протеогликаны). Они отличаются от полимеров-неэлектролитов (полиэтилен, полистирол, каучуки, поливинилхлорид...) так же, как низкомолекулярные электролиты от неэлектролитов. Они растворимы в полимерных растворителях и воде, электропроводны, на их свойствах сильно отражается кулоновское взаимодействие зарядов.

По характеру диссоциации ионогенных групп полиэлектролиты делятся на:

1) полиэлектролиты, содержащие в своем составе только кислотные группы, диссоциирующие с отщеплением иона H^+ ($-COOH$, $-SO_3H$, $-SH$). Из природных полимеров к ним относятся агар-агар, окисленный крахмал, пектин. В состав макромолекул агара входят сульфогруппы, а элементарные звенья окисленного крахмала и пектина содержат карбоксильные группы. В некоторых полимерах ион H^+ в этих группах может быть замещен на катион металла;

2) полиэлектролиты, макромолекулы которых содержат только основные группы (например, $-NH_2$). Среди биополимеров таких соединений нет, их получают синтетическим путем (анионообменные смолы – аниониты, имеющие большое практическое значение);

3) полиэлектролиты, в макромолекулах которых чередуются кислотные и основные группы, – полиамфолиты. К ним, прежде всего, относятся белки.

Рассмотрим структуру некоторых наиболее биологически важных полиэлектролитов (рисунок 13).

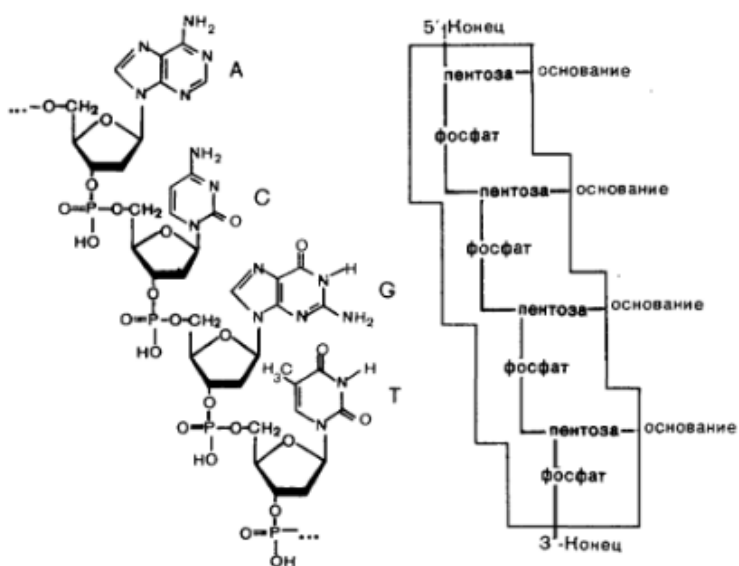


Рис. 13. Первичная структура участка ДНК

1. На рисунке 13 приведено строение произвольного участка цепи ДНК, включающего 4 нуклеиновых основания, состав которых в лактамной форме приведен ниже на рисунке 14.

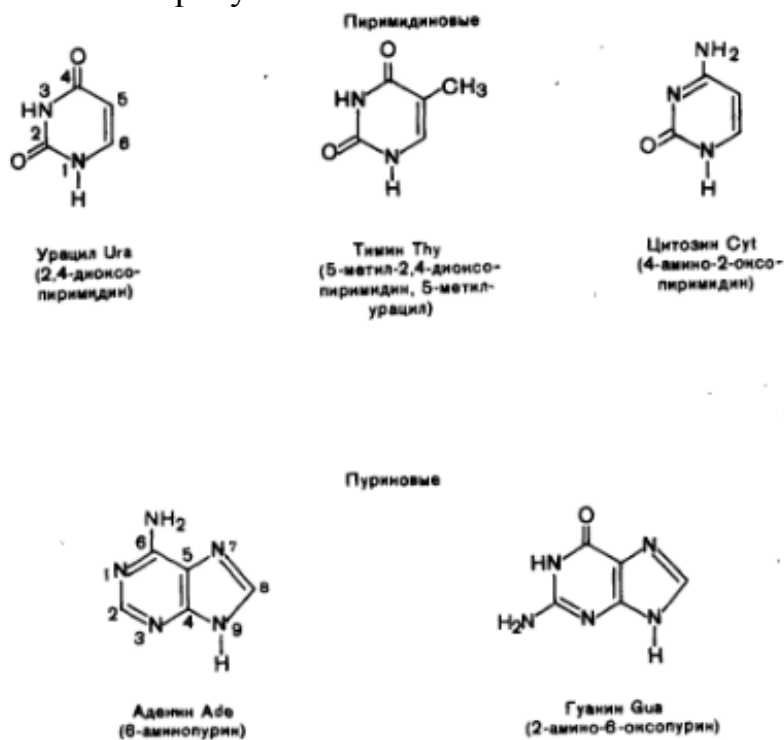


Рис. 14. Нуклеиновые основания в лактамной форме

Нуклеиновые кислоты – ВМС с $25\ 000 < M < 1\ 000\ 000$ (г/моль). Их полимерные цепи построены из мономерных единиц – нуклеотидов, поэтому НК часто называют полинуклеотидами. Особенность нуклеотидов в том, что обычно «неделимое» мономерное звено (например, аминокислотный остаток в белках) представляет собой трехкомпонентное образование из

гетероциклического основания, фосфатной группы и углеводного остатка (при этом РНК содержит рибозу, а ДНК – дезоксирибозу).

2. В качестве примера полиэлектролитов можно привести строение некоторых полисахаридов соединительной ткани (кожа, хрящи, роговица, суставная жидкость...), которые часто называют кислыми мукополисахаридами (от лат. *mucus* – слизь), т.к. они содержат карбоксильные и сульфогруппы (см. рисунки 15-17).

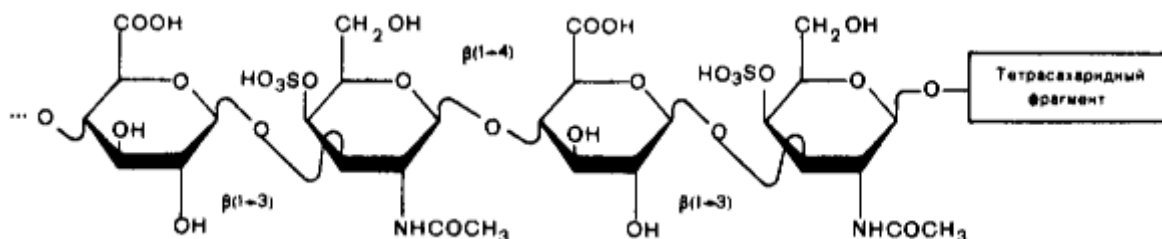


Рис. 15. Хондроитин-4-сульфат

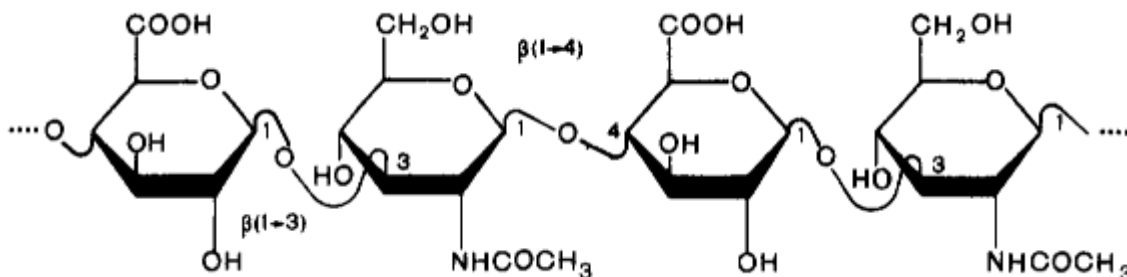


Рис. 16. Гиалуроновая кислота

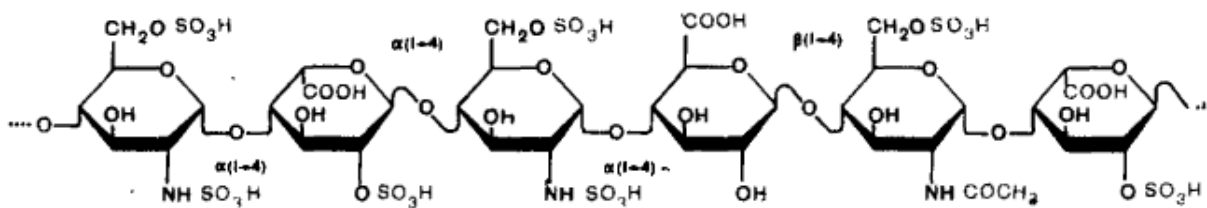


Рис. 17. Фрагмент цепи гепарина

Соединительная ткань распределена по всему организму, обуславливает прочность и упругость органов, эластичность их соединения, стойкость к проникновению инфекций. Полисахариды соединительной ткани связаны *in vivo* с белками и образуют протеогликановые комплексы, свойства которых определяются, в основном, полисахаридными составляющими. В целом комплексы протеогликановой природы представляют собой **поливалентные ионы**, способные связывать катионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и за счет этого участвовать в солевом обмене.

3. Важнейшими представителями полиамфолитов являются белки. В качестве примера приведем строение элементарного звена сополимера лизина и глутаминовой кислоты (рисунок 18).

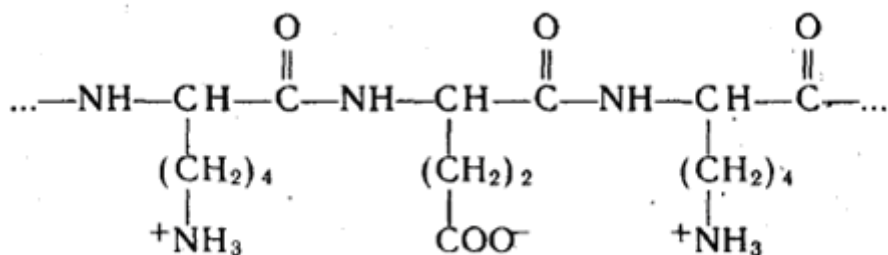


Рис. 18. Сополимер L-лизина и L-глутаминовой кислоты

Очевидно, что при низких значениях pH (т.е. высокой кислотности среды) молекулы полиамфолитов заряжены положительно, т.к. диссоциация карбоксилатов будет подавляться, а аминогрупп, наоборот, будет стимулироваться. В сильнощелочных средах (высокие значения pH) молекулы полиамфолитов приобретают суммарный отрицательный заряд. В некотором промежуточном интервале pH (условно $3 < \text{pH} < 11$ для белков) суммарный заряд макромолекулы станет равным 0. Такое состояние белка в водном растворе называется **изоэлектрическим**, а значение pH раствора, при котором молекула электронейтральна, его **изоэлектрической точкой (ИЭТ)**.

Большинство природных белков содержит в пептидной цепи значительные количества остатков дикарбоновых аминокислот (аспарагиновой, глутаминовой). Такие белки называются **кислотными** (их ИЭТ лежит в области $\text{pH} < 7$). Для ее достижения раствор белка нужно подкислить строго определенным количеством сильной кислоты, чтобы подавить диссоциацию части карбоксильных групп.

Нейтральные белки содержат в своих макромолекулах приблизительно равное количество кислотных и основных групп и переходят в изоэлектрическое состояние непосредственно в процессе своего растворения (без добавления сильной кислоты или щелочи). Для них pH ИЭТ ≈ 7 .

В молекулах **основных** белков NH_2 -групп содержится больше, чем кислотных. Для перевода их в изоэлектрическое состояние раствор нужно подщелочить, чтобы депротонировать избыточные основные группы. Соответственно для них pH ИЭТ > 7 .

От реакции среды и характера диссоциации белковой молекулы зависит ее форма в растворе. При диссоциации ионогенных групп только по кислотному или только по основному типу в изогнутой спиралью пептидной цепи появятся одноименные заряды, распределенные по всей ее длине. За счет возникающих электростатических сил расталкивания витки спирали будут раздвигаться, а макромолекула будет растягиваться.

В изоэлектрическом же состоянии заряды противоположного знака чередуются вдоль пептидной цепи, что способствует сжатию молекулы и даже скручиванию ее в глобулу (рисунок 19 б).

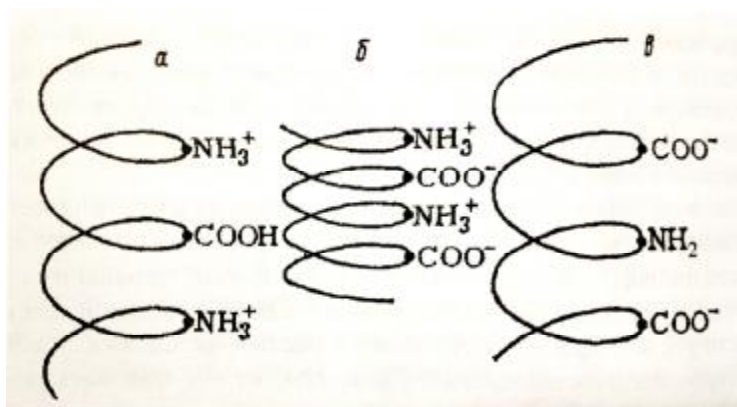


Рис. 19. Форма макромолекулы белка в кислой среде (а), в изоэлектрической точке (б) и в щелочной среде (в)

Это значит, что в изоэлектрическом состоянии молекулы белка в растворе занимают наименьший объем. С увеличением или уменьшением рН молекулы распрямляются.

Объем макромолекул белков влияет на вязкость их растворов. В изоэлектрическом состоянии она должна быть минимальной (рисунок 20).

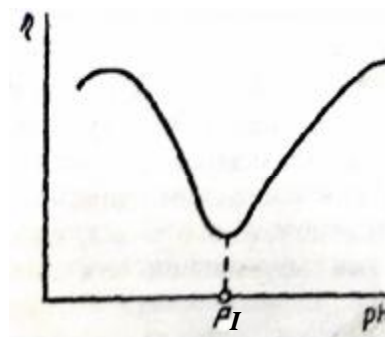


Рис. 20. Зависимость вязкости раствора белка от рН среды: pI – рН изоэлектрической точки белка

На этом свойстве растворов белков основан один из способов определения их изоэлектрической точки. Кроме указанного существует еще ряд методов ее определения:

1) **по электрофоретической подвижности:** исследуемый белок подвергают электрофорезу в буферных растворах с разным значением рН; в буфере со значением рН, совпадающим с рН ИЭТ белка, последний электронейтрален и не перемещается в электрическом поле;

2) **по степени коагуляции:** в пробирки наливают буферные растворы с различным значением рН, в них вносят равные количества исследуемого белка и добавляют спирт; наиболее выраженное помутнение произойдет в пробирке с буфером, рН которого совпадает с рН ИЭТ белка;

3) **по скорости желатинирования:** в пробирки наливают буферные смеси с различным значением рН и добавляют концентрированный раствор исследуемого белка, желатинирование которого произойдет быстрее всего в растворе, рН которого наиболее близко к рН ИЭТ белка;

4) **по величине набухания:** одинаковые количества сухого белка насыпают в ряд пробирок и приливают равные объемы буферных растворов с различным значением рН. Наименьшее набухание белка окажется в пробирке, где рН среды будет ближе всего к рН ИЭТ белка.

Осмотические свойства растворов ВМС

Остановимся на коллигативных свойствах растворов ВМС, важнейшим проявлением которых в данном случае является осмос и осмотическое давление.

В противоположность золям осмотическое давление растворов ВМС существенно выше и может быть измерено с достаточной точностью. Осмотическое давление растворов белков и других ВМС оказывает существенное влияние на ряд процессов в организме. Так, часть осмотического давления крови, лимфы, внутри- и межклеточной жидкости, обеспеченная присутствием в них, главным образом, белков, называется онкотическим давлением. Оно невелико и составляет приблизительно 0,5% от общего осмотического давления биологической жидкости. Но его роль в процессах распределения воды и минеральных веществ между кровью и тканями, которые протекают в капиллярах, трудно переоценить. Стенки капилляров проницаемы для воды, солей и других низкомолекулярных веществ, но не для полимеров. Т.к. плазма крови богата белками по сравнению с тканевой жидкостью, то возникают условия для осмотического притока из тканевой жидкости в кровь воды и низкомолекулярных соединений (эти процессы протекают в венозной части капилляров). В артериальной части капилляров, благодаря онкотическому давлению крови, наоборот, вода и низкомолекулярные соединения проникают в тканевую жидкость. Аналогичные процессы протекают и в почках при образовании мочи. Если содержание белка в крови снижается (при гипопроteinемиях, голодании, заболеваниях почек или пищеварительного тракта) возникает обратная разница в онкотическом давлении между тканевой жидкостью и кровью, что приводит к образованию онкотических («голодных» или «почечных») отеков в подкожной клетчатке.

Общее осмотическое давление крови человека при 310 К (37° С) достигает 7,7 – 8,1 атм (780 – 821 кПа). Онкотическое давление крови человека в норме составляет всего 0,04 атм (4 кПа).

Осмотическое давление в растворах ВМС в значительной мере зависит от температуры и рН. Повышение температуры в растворах ВМС увеличивает осмотическое давление в большей мере, чем следует из теоретических расчетов. Это объясняется повышением степени диссоциации ионогенных групп белков и дезагрегацией белков на микроглобулы.

Дополнительная гидратация микроглобул уменьшает количество свободного растворителя, что соответствует увеличению концентрации частиц в растворе. Как показал Михаэлис, степень диссоциации ионогенных групп полиамфолитов минимальна в изоэлектрической точке, т.е. число частиц (молекул и ионов) наименьшее при значении рН ИЭТ. Следовательно, и осмотическое давление растворов полиэлектролитов в ИЭТ самое низкое и увеличивается при смещении рН в обе стороны от нее.

Теоретически осмотическое давление растворов полимерных неэлектролитов определяется уравнением Вант-Гоффа:

$$P_{oc} = cRT, \quad (1.19)$$

где c – молярная концентрация раствора.

Однако, обратим внимание на рисунок 21, на котором изображены экспериментальная и теоретическая кривые зависимости P_{oc} от концентрации ВМС. Экспериментально полученная кривая лежит выше теоретической. Этот факт объясняется относительной независимостью теплового движения отдельных сегментов (частей) молекулы. Каждая макромолекула ведет себя как совокупность нескольких молекул меньшего размера. Это и проявляется в увеличении осмотического давления.

Для расчета осмотического давления растворов ВМС Галлер предложил уравнение

$$P_{oc} = \frac{RT}{M}c + \beta c^2, \quad (1.20)$$

где c – концентрация раствора ВМС (г/л); M – молярная масса ВМС (г/моль); β – коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекулы в растворе.

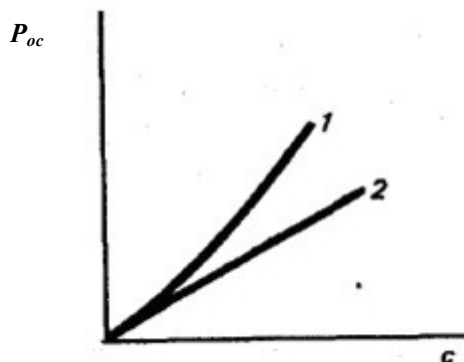


Рис. 21. Зависимость осмотического давления P_{oc} от концентрации раствора ВМС: 1 – экспериментальная кривая; 2 – теоретическая кривая в соответствии с уравнением Вант-Гоффа

Увеличение эффективного числа подвижных единиц (кинетически активных частиц) в растворе учитывается дополнительным слагаемым βc^2 . При небольших концентрациях c полимера значение слагаемого βc^2 невелико и уравнение Галлера переходит в уравнение Вант-Гоффа.

Как оказалось, из всех коллигативных свойств растворов ВМС осмометрический метод наиболее чувствителен при определении молярной массы полимеров. Измеряя осмотическое давление растворов различных концентраций c и строя график зависимости величины $P_{ос}/c$ от c , находят значения молярной массы полимерных неэлектролитов M и коэффициента β (рисунок 22).

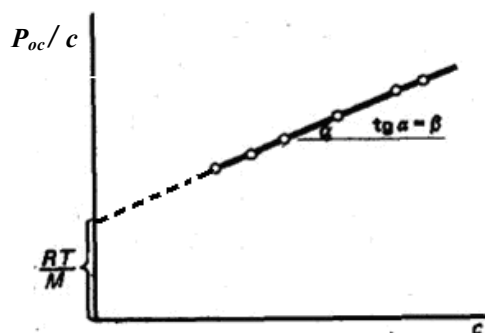
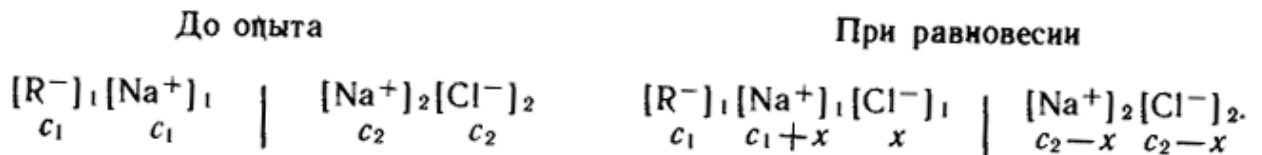


Рис. 22. График зависимости $P_{осм.}/c$ от c , позволяющий определить молярную массу полимера M и коэффициент β в уравнении Галлера

Метод осмометрии является наиболее точным и широко применяемым для определения средней молекулярной массы полимеров-неэлектролитов. Однако, измерения осмотического давления растворов ВМС-полиэлектролитов могут быть связаны с ошибками, вызванными присутствием в них электролитов. Во избежание ошибок необходимо вводить поправки на **мембранное равновесие**. Гиббс предсказал, а Доннан установил экспериментально (1911 год), что малые и высокомолекулярные ионы распределяются неравномерно по обе стороны мембраны. Это явление получило название эффекта Гиббса-Доннана.

Мембранным равновесием Доннана называют равновесие, устанавливающееся в системе растворов, разделенных мембраной, непроницаемой хотя бы для одного вида присутствующих в системе ионов.

Задерживаемый мембраной ион называют **недиализуемым ионом**. Присутствие недиаizableемого иона приводит к неравномерному распределению ионов по обе стороны мембраны при равновесном состоянии системы. Предположим, что слева от мембраны находится белок в виде соли RNa , где R^- – анион, имеющий коллоидные размеры. Такой анион не проходит через мембрану – недиаizableемый ион. Справа от мембраны находится раствор $NaCl$. Для ионов Na^+ и Cl^- мембрана проницаема. До начала опыта и при равновесии распределение ионов будет следующим:



где c_1 и c_2 – концентрация ионов слева и справа от мембраны (вертикальная линия обозначает мембрану). После приведения неравновесной системы в контакт через мембрану происходит диффузия ионов Cl^- и Na^+ . Допустим, что перешло x моль $NaCl$. При равновесии произведение концентраций диффундирующих ионов по обе стороны мембраны должно быть одинаковым (недиализуемые ионы в расчет не принимаются):

$$[Na^+]_1 [Cl^-]_1 = [Na^+]_2 [Cl^-]_2 \quad (1.21)$$

или

$$x(c_1 + x) = (c_2 - x)(c_2 - x) \quad (1.22)$$

откуда

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \quad (1.23)$$

Анализ равенства (1.23) приводит к выводу о том, что возможны 3 варианта исходного распределения ионов по обеим сторонам мембраны:

1) если до начала распределения концентрация Na^+ была значительно выше, чем внутри клетки ($c_2 \gg c_1$), то уравнение Доннана примет вид

$$x = \frac{c_2^2}{2c_2} = \frac{c_2}{2}, \quad (1.24)$$

что означает переход примерно половины ионов электролита из внешней среды внутрь клетки (неравномерное распределение электролита между внутренней и внешней средой рассматриваемой системы);

2) если до перераспределения концентрация Na^+ внутри была значительно выше, чем снаружи ($c_2 \ll c_1$), то в уравнении Доннана частное (x) станет еще меньшей величиной. Это означает, что и в этом случае часть ионов электролита (это количество зависит от соотношения исходных c_2 и c_1) перейдет внутрь клетки;

3) если $c_1 = c_2$, то уравнение Доннана примет вид

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} = \frac{c_2^2}{3c_2} = \frac{c_2}{3}, \quad (1.25)$$

что означает перемещение третьей части ионов электролита снаружи внутрь клетки.

Несмотря на то, что уравнение Доннана выводилось для случая, когда снаружи клетки имеется электролит, а внутри клетки – только один из его ионов, положение не изменится, если у белка и электролита вне клетки нет общего иона (к примеру, система РК - NaCl). При $c_1 \gg c_2$ значение x очень мало. Это означает, что низкомолекулярный электролит NaCl практически не переходит через мембрану. Подобная система может возникнуть и в отсутствие мембраны, например, при равновесии раствор – набухший гель, частицы которого связаны друг с другом и не могут свободно диффундировать.

Из вышесказанного напрашивается вывод, что при соприкосновении клетки с раствором электролита, некоторое его количество всегда перейдет в клетку, поэтому осмотическое давление, определяемое суммарной концентрацией ионов электролита и белка, в клетке всегда будет выше, чем в окружающем растворе. Это способствует поддержанию тургора клеток даже в изотонических растворах и дополняет представления о процессах осмоса в биологических системах: **в гипертонических растворах происходит не только потеря клеткой воды, но и переход определенного числа ионов соли внутрь клетки.**

Равенство произведений концентраций разноименных ионов по обе стороны мембраны при равновесии соответствует равенству сумм концентраций (т.е. сумм числа ионов) только в случае отсутствия в клетке белка ($c_1 = 0$). Если же белок присутствует в клетке, то суммы концентраций ионов по обе стороны мембраны будут не одинаковы, что обусловит возникновение **мембранного потенциала** (разности потенциалов).

Таким образом, неравномерное распределение электролитов между клетками и омывающей их жидкостью (эффект Доннана) оказывает существенное влияние на процессы жизнедеятельности клеток (в частности, на величину биопотенциалов) и является одной из причин сложных механизмов возникновения осмотического давления, электрических явлений, распределения электролитов и т.д. *in vivo*.

Факторы устойчивости растворов полимеров

Растворы полимеров в хорошо растворяющих их жидкостях образуются самопроизвольно и термодинамически устойчивы даже в отсутствие сил электростатического расталкивания между макромолекулами (так, белки сохраняют устойчивость в растворах даже в изоэлектрической точке). Нарушить устойчивость растворов полимеров можно путем ухудшения растворимости ВМС. Этого можно достичь снижением лиофильности полимера за счет удаления сольватных оболочек с помощью добавления **десольватирующих агентов – электролитов или нерастворителей (жидкостей, плохо растворяющих данный полимер).**

Так, например, белки и полисахариды плохо растворяются в этаноле и ацетоне, а каучук – в ацетоне (по сравнению с бензолом).

Под влиянием электролитов и нерастворителей в растворах ВМС так же, как и у золей, можно наблюдать укрупнение частиц, т.е. **процесс коагуляции**. Однако, в отличие от золей период скрытой коагуляции растворов ВМС весьма продолжителен, иногда даже вовсе не переходящий в явную форму. Явная коагуляция растворов ВМС может протекать в форме **высаливания или застудневания**.

Высаливание – это выделение в осадок растворенного вещества, вызываемое добавлением к раствору ВМС больших количеств электролитов (чаще солей). Если для коагуляции золей требуется ничтожно малое количество электролитов (ммоль/л), то для высаливания ВМС расходуются очень большие количества солей (нередко концентрация достигает насыщения). При этом протекает **обратимый процесс** и наблюдается неподчинение правилу Шульце-Гарди. В данном случае процесс не связан с понижением дзета-потенциала до критического, т.к. у растворов ВМС его роль крайне незначительна.

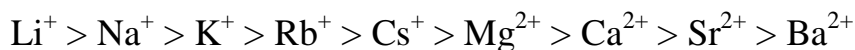
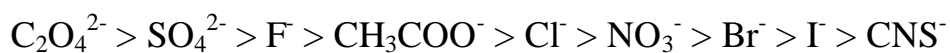
Высаливание наступает вследствие **десольватации частиц**, т.к. возникает борьба за воду между макромолекулами и ионами добавленного электролита, что приводит к понижению растворимости ВМС и выпадению его в осадок. Высаливающее действие электролита проявляется тем сильнее, чем больше степень сольватации его ионов, т.е. выше способность десольватировать молекулы ВМС.

Критические концентрации высаливания – **пороги высаливания** – обычно на 3-5 порядков превышают пороги коагуляции и измеряются не в ммоль/л, а в моль/л. Высаливающее действие не связано однозначно с зарядом иона добавленного электролита, т.к. определяется его дегидратирующей функцией. Однако, доказано, что наибольшее влияние на высаливание оказывает заряд аниона. Ниже приведены пороговые концентрации натриевых солей различных кислот, вызывающие высаливание яичного альбумина из водных растворов (таблица 2).

Таблица 2. Пороговые концентрации натриевых солей

Соли	с, моль/л
$Na_2C_2O_4$	0,56
Na_2SO_4	0,80
CH_3COONa	1,69
$NaCl$	5,42
$NaI, NaCNS$	∞

По высаливающему действию ионы электролитов располагаются в **лиотропные ряды** (предложенные Гофмейстером):



Анионы, расположенные левее Cl^- , понижают устойчивость растворов полиэлектролитов, а ионы NO_3^- , Br^- , I^- и CNS^- , наоборот, повышают ее. Причина в том, что первые хорошо гидратируются, отнимая воду от макромолекул ВМС, а вторые – хорошо адсорбируются на макромолекулах, увеличивая их заряд и водную оболочку.

Следует учитывать еще один момент в процессах высаливания с помощью электролитов. Если добавляют электролиты, изменяющие реакцию среды, то происходящее смещение рН может привести к частичному или полному подавлению диссоциации ионогенных групп, что переводит частицы ВМС в изоэлектрическое состояние. Так, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ смещает рН растворов в кислую область, подавляя диссоциацию $-\text{COOH}$ - групп и снижая заряд частиц белковых фракций сыворотки крови (эйглобулинов, псевдоглобулинов, альбуминов).

Кройт предложил общую схему осаждения гидрофильных частиц (рисунок 23) с учетом механизма осаждающего действия электролитов и других водоотнимающих средств.

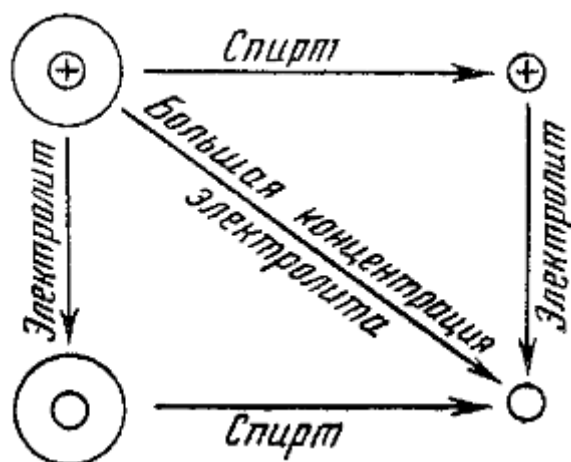


Рис. 23. Схема коагуляции (по Кройту)

Из схемы видно, что можно удалить водную оболочку спиртом (этанолом) и нейтрализовать заряд частицы электролитом (последовательность этих воздействий не имеет значений). Однако, для осаждения многих ВМС из водных растворов достаточно лишь электролита в пороговой концентрации, обеспечивающей и дегидратацию частицы, и снятие заряда.

Коацервация

При нарушении устойчивости растворов ВМС возможно образование **коацервата – новой жидкой фазы, обогащенной полимером**. Коацерват может находиться в исходном растворе в виде капель или образовать сплошной слой (расслаивание, см. рисунок 24).

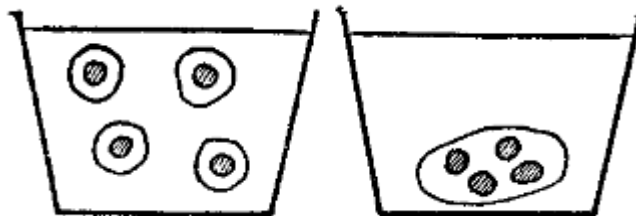


Рис. 24. Схема коацервации

Коацерват – термодинамически неравновесная система, по свойствам схожая с эмульсиями и обусловленная понижением взаимной растворимости компонентов раствора. Процессу коацервации способствует высокая концентрация вещества в растворе, низкая температура, изменение рН среды, введение низкомолекулярных электролитов.

Наиболее изучена коацервация белков и полисахаридов в водных растворах.

Различают:

1) простую коацервацию, протекающую при добавлении какого-либо низкомолекулярного электролита к раствору полимера (например, Na_2SO_4 к водному раствору желатины);

2) сложную (комплексную) коацервацию – происходит при взаимодействии двух растворов полиэлектролитов, содержащих противоположно заряженные макроионы, например, водных растворов желатины и гуммиарабика при рН 1,2-4,8 или белков с разными ИЭТ (так называемая двухкомплексная коацервация), а также растворов, содержащих два макроиона и один микроион (трехкомплексная).

Коацервация может сопровождаться образованием нуклеопротеидов, липопротеионов и т.п. комплексов, что представляет значительный интерес для биохимиков. Согласно теории происхождения жизни на Земле академика А.И. Опарина, возможность образования высококонцентрированных фаз в виде коацерватных капель сыграло важную роль в предбиологической эволюции. Практическая важность коацервации возросла в связи с развитием технологии **микрокапсулирования**. В фармацевтической промышленности микрокапсулирование применяют с целью защиты лекарственного вещества от контакта с окружающей средой. Микрокапсулы представляют собой заключенные в оболочку из полимера твердые, жидкие или газообразные вещества. Оболочка образуется из адсорбированных капелек коацервата

полимера, которые сливаются в сплошную пленку и специальной обработкой переводятся в твердое состояние.

Застудневание

Часто явная коагуляция растворов ВМС происходит в форме **застудневания**. При этом осадка не образуется, а вся система, утрачивая текучесть, переходит в особое промежуточное состояние, называемое **гелем** или **студнем**. Иными словами **застудневание** – это следствие **нарушения агрегативной устойчивости, приводящее к структурообразованию**. Это самопроизвольный изотермический процесс перехода раствора ВМС в структурированную систему.

Понятие **гель** и **гелеобразование** обычно относят к переходу лиофобных дисперсных систем (золей, суспензий) в вязкодисперсное состояние. Гели являются гетерогенными системами, они двухфазны, как золи и суспензии.

Понятиями **студень** и **студнеобразование (желатинирование)** обозначают переход растворов полимеров к нетекучей эластичной форме. Застудневание связано с увеличением вязкости и замедлением броуновского движения. В ультрамикроскоп можно наблюдать вначале объединение коллоидных частиц в хлопья, а затем образование скелета студня, т.е. внутренней структуры (см. рисунок 25).

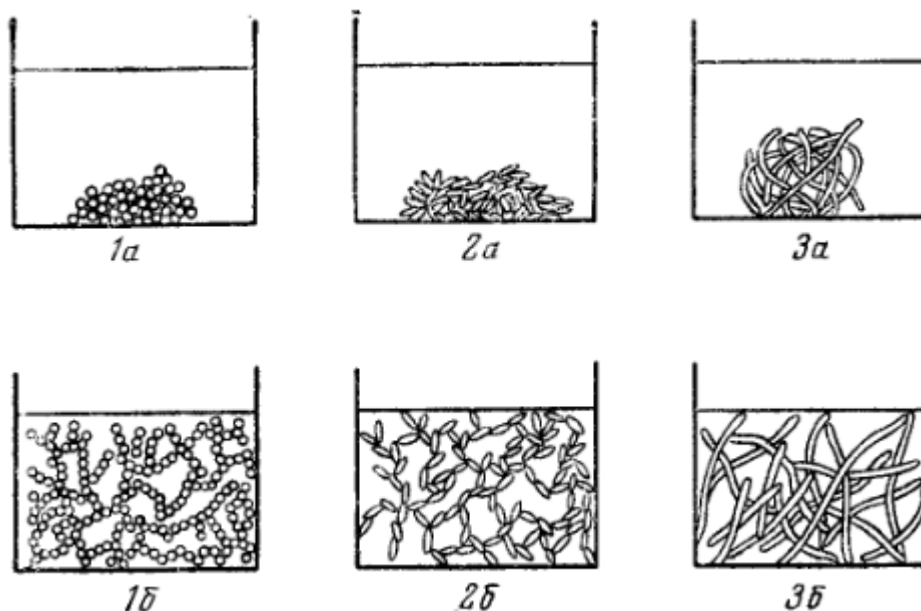


Рис. 25. Схема объединения частиц различной формы при коагуляции и желатинировании: 1а, 2а, 3а – коагуляция; 1б, 2б, 3б – образование внутренних структур

Между процессами застудневания и коагуляции много общего, т.к. оба процесса происходят при добавлении электролита, сопровождаются

снижением дзета-потенциала и объединением частиц. Но характер объединения частиц различен. При коагуляции мицеллы контактируют наиболее тесно, что приводит к образованию осадков, содержащих минимальные количества интермицеллярной жидкости. При застудневании частицы ВМС объединяются в сетчатые или ячеистые структуры, пустоты в которых заполнены большим количеством растворителя. Т.е. при коагуляции происходит нарушение агрегативной устойчивости за счет укрупнения частиц и разделения системы на две самостоятельные фазы (жидкую и твердую); а при застудневании растворитель и дисперсная фаза составляют единое целое – гель или студень. Механизм образования внутренней структуры реализуется за счет:

- 1) проявления между сближающимися частицами сил межмолекулярного притяжения;
- 2) объединения макромолекул под влиянием возникающих между ними водородных связей;
- 3) воздействия добавок посторонних веществ, способствующих образованию дополнительных химических связей между макромолекулами – «сшивающих мостиков».

Все 3 процесса приводят к образованию единого агрегата – сплошной структурной сетки из частиц ВМС, захватывающей весь объем растворителя. Эта система не расслаивается на 2 фазы и довольно прочна по отношению к механическому воздействию.

Различно отношение студней и гелей к высыханию. Студни, полученные из растворов ВМС при высушивании уменьшаются в объеме при одновременном увеличении плотности и сохранении эластичности. Гели, полученные из гидрофобных золь, в процессе высушивания становятся хрупкими и могут рассыпаться в порошок.

Поэтому в зависимости от природы веществ и по способности к набуханию гели делят на 2 группы:

- 1) хрупкие (ненабухающие и необратимые) гели построены из жестких частиц (типичные представители: гель поликремниевой кислоты, гели гидрофобных коллоидов SnO_2 , V_2O_5 , TiO_2 , Fe_2O_3). Благодаря сильно развитой поверхности сухие хрупкие гели являются хорошими адсорбентами, типичным представителем которых является силикагель, по составу представляющий собой SiO_2 . Но получают его взаимодействием Na_2SiO_3 или K_2SiO_3 с минеральными кислотами, которое в водном растворе сопровождается образованием студня поликремниевой кислоты, из которого после высушивания получают пористые зерна сухого силикагеля (подобным образом получают и пористый алюмогель Al_2O_3). При внесении в любую жидкость сухие хрупкие гели впитывают ее, не изменяя своего объема (не набухают);

- 2) студни (эластичные гели) являются обратимыми и набухающими. Они образованы гибкими цепными макромолекулами желатины, агар-агара (полисахарид, получаемый из морских красных водорослей), альбумина, пептона, гуммиарабика, каучука и других полимеров, которые не теряют

своей эластичности при высушивании и способны к ограниченному или неограниченному набуханию в соответствующих растворителях.

Для эластичных гелей и студней характерно явление **синерезиса**, т.е. самопроизвольное выделение жидкости. Этот процесс сопровождается уплотнением пространственной структурной сетки вследствие образования дополнительных контактов между частицами или макромолекулами. При этом объем студня или геля уменьшается, однако сохраняется его первоначальная форма. Термодинамически синерезис обусловлен уменьшением энергии Гиббса пересыщенной системы за счет выделения из нее новой макрофазы.

Синерезис является необратимым процессом и свидетельствует о старении («созревании») студня или геля. Ускорению процесса синерезиса способствуют низкие температуры и отсутствие механических вибраций. Наглядным примером может служить отделение сыворотки (свертывание молока, «слеза» в сыре и т.д.). В этом процессе вначале отжимается **свободная вода** (часть растворителя, выполняющая роль среды, в которой распределены частицы вещества), а затем, частично, и **связанная вода** (входящая в состав гидратных оболочек макромолекул и участвующая вместе с ними в броуновском движении).

Многочисленные исследования показали, что свойства связанной воды довольно резко отличаются от свойств свободной воды. Первая имеет более упорядоченную структуру и, соответственно, большую плотность, чем вторая. Так, плотность связанной воды на поверхности набухшего крахмала колеблется в пределах 1,28-2,45 г/см³.

Диэлектрическая постоянная такой воды равна 2,2 вместо 81. В связи с этим гидратные оболочки ВМС не обладают хорошими растворяющими свойствами, поэтому **электролиты и полимеры способны растворяться только в свободной воде**.

На процесс застудневания (его скорость) влияет ряд факторов: концентрация ВМС в растворе, температура, примеси других веществ (особенно электролитов). С повышением концентрации ВМС уменьшаются расстояния между частицами и скорость застудневания увеличивается. Для каждой системы при данной температуре существует некоторая концентрация, ниже которой она не застудневает: для желатины при комнатной температуре предельной концентрацией является 0,7-0,9%; для агар-агара – 0,2%. С понижением температуры понижается скорость движения макромолекул и облегчается процесс их сцепления, приводящий к застудневанию, что используется на практике при изготовлении пищевых студней и желе.

Электролиты по-разному влияют на скорость желатинирования (застудневания): одни из них ускоряют, другие замедляют, а некоторые даже прекращают этот процесс. На желатинирование главным образом влияют анионы добавленных электролитов.

Из данных, приведенных в таблице 3, следует, что сульфаты и ацетаты ускоряют желатинирование, хлориды и иодиды – замедляют, а роданиды и

вовсе его приостанавливают. Следовательно, характер влияния анионов на застудневание аналогичен таковому при высаливании (см. прямые лиотропные ряды Гофмейстера выше). Различия в указанных свойствах электролитов объясняются степенью гидратации ионов (она максимальна у SO_4^{2-} и CH_3COO^- в данном случае), а также различной адсорбционной способностью анионов, затрудняющей желатинирование (она максимальна у CNS^- и I^-).

Таблица 3. Влияние анионов и катионов на застудневание 5%-ого раствора желатины при 15° С (рН 4,7)

Электролиты	Время желатинирования, мин
<i>Сернокислый калий</i>	25
<i>Сернокислый натрий</i>	30
<i>Уксуснокислый калий</i>	45
<i>Раствор желатины без добавления электролитов</i>	50
<i>Хлористый натрий</i>	90
<i>Хлористый калий</i>	85
<i>Хлористый аммоний</i>	90
<i>Йодистый натрий</i>	200
<i>Йодистый калий</i>	195
<i>Роданистый натрий</i>	Не желатинирует
<i>Роданистый калий</i>	-//-

На скорость застудневания белков (как и на процесс их высаливания) влияет рН среды. Наибольшую скорость эти процессы имеют в изоэлектрической точке (при $\zeta = 0$; см. рисунок 26).

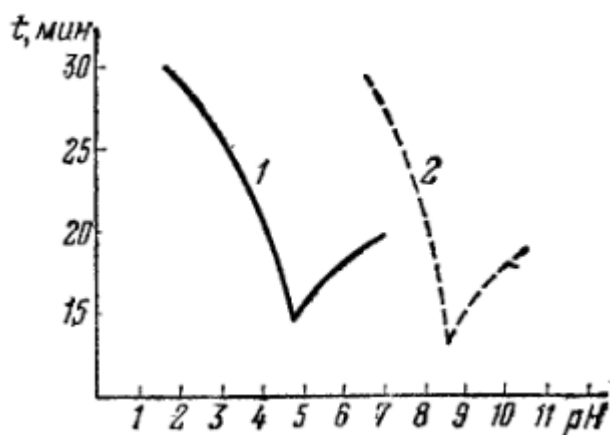


Рис. 26. Влияние реакции среды на скорость желатинирования растворов полимеров: 1 – желатин; 2 – глобин.

И в заключение познакомимся с интересным и важным в практическом отношении свойством структурированных систем – **тиксотропией**.

В зависимости от характера сил, действующих между частицами, Петр Александрович Ребиндер (выдающийся советский физико-химик, академик АН СССР) разделил структуры, возникающие в разнообразных дисперсных системах на 2 типа: **коагуляционно-тиксотропные** и **конденсационно-кристаллизационные**.

Различие между структурами определяется характером и интенсивностью взаимодействия между частицами.

1) **В коагуляционно-тиксотропных структурах частицы сближаются и сцепляются под действием ван-дер-ваальсовых сил, поэтому пространственный каркас таких структур не отличается высокой прочностью. Слабые межмолекулярные связи легко рвутся при механическом воздействии (перемешивании, взбалтывании). После прекращения механического воздействия разрушенная структура самопроизвольно восстанавливается. Тиксотропные превращения могут быть повторены много раз и протекают при постоянной температуре. Таким образом, тиксотропию можно определить как обратимое изотермическое превращение структурированной системы в бесструктурную.**

Применительно к коллоидным системам явление тиксотропии – это **изотермическое обратимое превращение геля в золь под влиянием механического воздействия.**

Одним из характерных механических свойств коагуляционно-тиксотропных структур является их **пластичность – способность под действием внешних сил необратимо изменять свои размеры и форму, которые после прекращения действия внешних сил самопроизвольно не восстанавливаются.**

При малых скоростях деформации пластичные тела текут без заметного разрушения структуры и нарушенные связи восстанавливаются в новых точках. При больших скоростях деформации (сдвига) связи не успевают восстанавливаться и каркас разрушается.

Многие гели и студни под влиянием механических воздействий способны разжижаться, переходить в золи или растворы полимеров, а затем при хранении в покое опять застудневать.

Тиксотропия – одно из доказательств того, что структурообразование в студнях и гелях происходит в основном за счет ван-дер-ваальсовых сил. Полная изотермическая обратимость перехода гель ↔ золь (студень ↔ раствор) – это то, что отличает тиксотропию от процессов застудневания и плавления, которые идут неизотермично (только при изменении температуры). Явление тиксотропии можно наблюдать у бентонитовых глин, студней гидроокисей железа и алюминия, желатины, агар-агара, а также у масляных эмульсий.

2) **Конденсационно-кристаллизационные структуры (хрупкие гели) образуются за счет химических связей между частицами или путем сращивания кристалликов твердой фазы. Они жестки и хрупки, не способны к набуханию и синерезису, в них отсутствует тиксотропия, эластичность и пластичность. Типичный представитель конденсационных**

структур – гель кремниевой кислоты. Кристаллизационные структуры образуются при твердении минеральных вяжущих материалов (цементов, гипса, извести).

И в заключение двух наших встреч мне хотелось бы выразить надежду, что глубокое осмысление рассмотренных выше аспектов химии растворов ВМС подведет вас к важному выводу. **Структурно-механические свойства дисперсных систем (большинство из которых представляют разнообразные комбинации различных по природе, агрегатному состоянию и размерам частиц фаз) – это совокупность не только промежуточных, аддитивно складываемых, но и качественно новых (не присущих отдельным компонентам) свойств.** Благодаря, главным образом, работам П.А. Ребиндера и его последователей, учение о структурообразовании превратилось в теоретическую основу синтеза материалов с заданными свойствами – самостоятельный раздел коллоидной химии, названный физико-химической механикой.