



Учреждение образования
«Белорусская государственная
ордена Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция
Растворы высокомолекулярных соединений**



РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Высокомолекулярные соединения

К теме коллоидной химии обычно относят только раздел о растворах высокомолекулярных соединений (ВМС), которые образуют отдельный класс коллоидных растворов. Но свойства растворов ВМС тесно связаны с их иными свойствами. К высокомолекулярным соединениям относят вещества с молекулярной массой 10^4 и выше. Масса некоторых синтетических полимеров достигает 10^8 – 10^9 . Полимеры – это один из видов ВМС, отличающийся тем, что в его молекуле имеется повторяющееся звено (мономер). Понятие ВМС гораздо шире, сюда относятся, например, белки, состоящие из чередующихся в различном порядке остатков нескольких аминокислот.

Молекулы ВМС чрезвычайно велики, их называют макромолекулами. С этим связаны особенности поведения ВМС и их уникальные свойства. Свойства ВМС тесно связаны со строением молекул и их пространственной организацией (надмолекулярная структура). Существует три основных типа структуры цепей: линейная, разветвленная и сетчатая.

Молекула линейного полимера представляет собой длинную одномерную цепочку из повторяющегося мономерного звена. Примеров линейных полимеров очень много. Это полиэтилен $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$; полипропилен $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n-$; каучук $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$; полиамид-6 (капрон) $-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-\text{NH}-)_n-$ и др. У первых трех цепи состоят из атомов углерода, поэтому их относят к карбоцепным полимерам. Капрон, напротив, является гетероцепным.

Разветвленные полимеры имеют боковые ответвления значительной длины, сопоставимой с длиной основной цепи. Так устроены молекулы крахмала, полиэтилена низкой плотности (синтезируется при высоком давлении).

Молекулы сетчатых полимеров представляют собой трехмерную сетку, которая получается при синтезе (эпоксидные и фенолформальдегидные смолы, сетчатые полиуретаны) или при сшивании готовых линейных макромолекул (резина, сшитые полистиролы).

Макромолекулы могут упаковываться в определенном порядке и образовывать кристаллы. Полимеры, имеющие в своем составе кристаллы, называют кристаллическими (полиэтилен, полипропилен). Если образование кристаллической упаковки по каким-либо причинам невозможно, образуется аморфный полимер (каучук, полистирол).



Кристаллические полимеры представляют собой поликристаллические тела, в которых микрокристаллы разделены аморфными прослойками. Степень кристалличности таких полимеров составляет от 10–15 % у капрона до 70 % у полипропилена. У специально синтезированных образцов полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы она достигает 98 %, но это скорее исключение. Обычно кристалличность полимеров невелика.

Если к образцу полимера при низкой температуре приложить небольшую нагрузку и, фиксируя его удлинение Δl , постепенно повышать температуру, то зависимость относительной деформации $\varepsilon = \Delta l/l$ от температуры образует термомеханическую кривую. Эта кривая для ВМС имеет три выраженных участка. При низких температурах деформация мала и имеет упругий характер. Здесь полимер ведет себя как обычное твердое тело. По достижении температуры, называемой температурой стеклования (T_c), поведение полимера резко меняется. В области температур $T > T_c$ полимер приобретает способность к высокой обратимой деформации (эластичность). Такое состояние ВМС называют высокоэластичным. При дальнейшем повышении температуры при $T = T_T$ (температура текучести) полимер плавится и приобретает способность течь, деформация становится необратимой. У низкомолекулярных тел температуры стеклования и текучести совпадают и представляют собой просто температуру плавления. Область высокой эластичности, таким образом, присуща только ВМС и является их уникальным свойством. В зависимости от сродства молекул ВМС и растворителя могут образовываться истинные растворы или коллоидные. Если полярность полимера соответствует полярности растворителя, образуются истинные растворы, как, например, растворы поливинилового спирта $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}))_n-$ в воде или каучука в бензине.

2. Набухание высокомолекулярных соединений

Растворению предшествует набухание ВМС – еще одно уникальное свойство, присущее только им. При контакте ВМС и растворителя начинается абсорбция. Молекулы растворителя диффундируют внутрь полимера, поглощаются его объемом. Они располагаются между макромолекулами, раздвигают их, что увеличивает подвижность цепей. Усиливается мелкомасштабное движение. Набухание будет продолжаться до тех пор, пока макромолекулы не получат возможность для крупномасштабного движения и тогда произойдет растворение. При набухании ВМС увеличивается объем и масса образца. Количествен-



ной мерой набухания служит степень набухания $\alpha = (m - m_0) / m_0$, где m и m_0 – массы набухшего и исходного образца ВМС.

В зависимости от структуры ВМС, свойств растворителя и температуры набухание может быть ограниченным или неограниченным. При ограниченном набухании величина α сначала растет во времени, затем достигает предельного значения и дальше от времени не зависит. Так набухает желатин в холодной воде или резина в бензине. Однако, если желатин подогреть, он растворится полностью (неограниченное набухание), тогда как с резиной этого не произойдет. Так как желатин – линейное ВМС, для него ограниченное набухание в холодной воде связано недостаточной гибкостью его цепей при таких температурах, когда макромолекулы не могут двигаться большими участками. Повышение температуры снимает это ограничение, цепи становятся более гибкими, степень набухания растет и наступает растворение. А резина – это сшитый каучук, ее цепи могут разойтись только на некоторое расстояние, определяемое густотой сшивки.

Предельная емкость ячеек трехмерной сетки определяет предельную степень набухания. Чтобы таким макромолекулам разойтись дальше, следует разрывать уже не межмолекулярные, а ковалентные связи. На такой процесс необходимо затратить слишком много энергии и самопроизвольно он не идет, поэтому полимерные сетки способны только к ограниченному набуханию.

Кроме сетчатых ВМС, ограниченно набухают и линейные кристаллические полимеры при умеренных температурах. Здесь на первой стадии набухания растворитель проникает только в аморфную фазу, кристаллы служат своеобразными «сшивками» и не дают макромолекулам разойтись. Так набухает капрон в воде. Но с повышением температуры кристаллы могут раствориться, и ограниченное набухание перейдет в неограниченное.

Однако капрон в воде, как его ни грей, никогда не растворится, но при нагревании растворяется в крезоле. Степень набухания определяется сродством молекул ВМС и растворителя, прежде всего соответствием их полярностей. Неполярный полиэтилен практически не набухает в воде, тогда как целлофан, сделанный из полярной целлюлозы, легко промокает и пропускает воду.

Когда ВМС набухнет в достаточной степени, чтобы его молекулы могли разойтись, происходит растворение, образуется раствор ВМС. С точки зрения физической химии раствор ВМС – истинный. В нем растворенное вещество содержится в виде молекул или ионов (для полиэлектролитов). Но молекулы ВМС настолько велики, что по сво-



им размерам они примерно соответствуют размеру коллоидных частиц, поэтому свойства растворов полимеров во многом близки к свойствам коллоидных растворов. Они рассеивают свет, их реологические свойства ближе к коллоидам. В отличие от лиофобных зелей растворы полимеров (лиофильные золи) в хорошо растворяющих их растворителях агрегативно устойчивы, т. е. для их существования не требуется стабилизаторов. Это обусловлено сильным взаимодействием молекул растворителя с молекулами ВМС в таких растворах.

Нарушить устойчивость раствора ВМС можно введением в него жидкости, в которой данное ВМС растворяется плохо, либо электролита. В этом случае происходит процесс выделения ВМС из раствора, называемый высаливанием. Высаливание внешне схоже с коагуляцией. Различие между этими процессами состоит в том, что коагуляция вызывается малыми добавками электролита и этот процесс необратим, тогда как для высаливания полиэлектролита требуется значительное количество электролита и процесс этот обратим. Молекулы или ионы добавляемого вещества как бы отбирают молекулы растворителя от молекул ВМС, вследствие чего наступает быстрое осаждение молекул полимера. Высаливание ВМС имеет большое практическое значение. Его применяют, например, для фракционирования белков или полисахаридов в биохимии и пищевой промышленности.

Другой особенностью растворов ВМС является их старение, которое проявляется в постепенном самопроизвольном изменении свойств раствора (например, вязкости) при его хранении. Старение вызывается действием на молекулы ВМС различных агрессивных химических реагентов (прежде всего – кислорода) или физических факторов (например, УФ излучение), которые приводят к разрушению молекул ВМС или их агрегации, т. е. старение вызвано изменением во времени физико-химических характеристик макромолекул.

Синерезис – самопроизвольное уменьшение размеров геля с одновременным выделением дисперсионной среды из геля или студня вследствие упрочнения структуры, обусловленного увеличением числа частиц и прочности контактов между частицами, а в некоторых случаях – появлением кристаллизационных мостиков, соединяющих частицы.

3. Особенности растворов белков

Подобно растворам низкомолекулярных веществ, растворы высокомолекулярных соединений можно разделить на электролиты и неэлектролиты. К неэлектролитам относятся, например, каучуки, нитро-

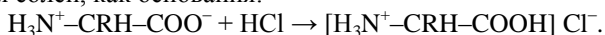


Учреждение образования
«Белорусская государственная
ордена Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»

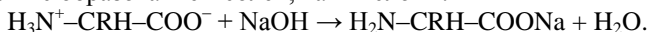
целлюлоза, ацетилцеллюлоза и др. К высокомолекулярным электролитам относятся вещества, содержащие карбоксильную группу $-\text{COOH}$, сульфо-группу $-\text{SO}_3\text{H}$, аминогруппу $-\text{NH}_2$.

Важнейшие высокомолекулярные электролиты – водные растворы белков. Белковые молекулы, будучи продуктами поликонденсации аминокислот, содержат основные группы $-\text{NH}_2$ и кислотные $-\text{COOH}$. Такие электролиты являются амфотерными, т. е. они способны диссоциировать и по основному, и по кислотному типу (отщепляя соответственно ионы H^+ и OH^-).

В кислой среде белки диссоциируют и реагируют с кислотами с образованием солей, как основания:



В щелочной среде, напротив, белки диссоциируют и реагируют со щелочами с образованием солей, как кислоты:



Из приведенных уравнений видно, что в кислых средах молекулы белка заряжаются положительно, а в щелочных – отрицательно.

Предполагают, что, диссоциируя одновременно с отщеплением ионов H^+ и OH^- , белки в растворах находятся не в виде недиссоциированных молекул, а в виде амфотерных ионов. Образование подобного иона совершается за счет перехода иона водорода из карбоксильной группы в аминогруппу: $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CRH}-\text{COO}^-$. Так или иначе, в белковой молекуле происходит чередование положительно заряженных ионов NH_3^+ и отрицательно заряженных COO^- . Однако заряд всей белковой молекулы в нейтральной среде может быть ненейтральным. Это определяется соотношением количества групп $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$. Чем больше кислых групп $-\text{COOH}$, тем выше кислотные функции белка (казеин, желатин, альбумин и др.) и тем более преобладают отрицательные заряды над положительными. И наоборот, преобладание щелочных групп $-\text{NH}_2$ придает белкам основные свойства (глиадин пшеницы, проламины и др.) и повышает число положительных зарядов. Таким образом, заряд белка зависит от соотношения в его молекулах карбоксильных и аминных групп, а также от pH среды. Изменяя pH раствора, можно создать такие условия, при которых заряд белковых молекул будет равен нулю. Такое состояние, когда молекулы белка в растворах электронейтральны, называется изоэлектрическим. Значение pH, при котором система находится в изоэлектрическом состоянии, называется изоэлектрической точкой (ИЭТ). Для каждого белка характерно свое значение pH, при котором он находится в изоэлектрическом состоянии (табл. 1).



Таблица 1. Изоэлектрические точки различных белков

Белок	ИЭТ
Казеин	4,6
Желатин	4,7
Альбумин яйца	4,8
Гомоглобин	6,8
Глобулин	5,4
Глиадин пшеницы	9,8

Изоэлектрическая точка большинства белков лежит при $pH < 7$, что определяется их аминокислотным составом. У белков с преобладанием моноаминодикарбоновых кислот изоэлектрическая точка лежит в области $pH < 7$. Так, ИЭТ казеина, в котором преобладает глутаминовая кислота, находится при $pH = 4,6$, у белков с преобладающим содержанием диаминомонокарбоновых кислот изоэлектрическая точка лежит в области $pH > 7$. Например, ИЭТ глиадина пшеницы находится при $pH = 9,8$. В изоэлектрическом состоянии свойства растворов белков резко меняются: при этом они имеют, например, наименьшую вязкость, плохую растворимость, что связано с изменением формы макромолекул. При значении pH , близком к изоэлектрической точке, разноименно заряженные группы NH_3^+ и COO^- притягиваются друг к другу и нить закручивается в спираль. При смещении pH среды от изоэлектрической точки одноименно заряженные группы отталкиваются и цепь выпрямляется. Молекулы полимеров в развернутом состоянии придают растворам более высокую вязкость, чем молекулы полимеров, свернутые в спираль или клубок.

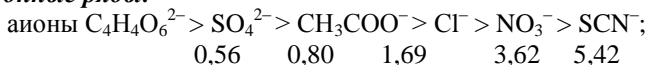
4. Высаливание и денатурация

Растворы высокомолекулярных соединений, являясь истинными растворами, в отличие от золей обладают агрегативной устойчивостью. Коагуляция коллоидных растворов происходит при добавлении незначительных количеств электролита и представляет собой необратимый процесс. Выделение дисперсной фазы полимеров происходит при высокой концентрации электролитов и является обратимым процессом. Так, яичный глобулин выделяется из раствора при полунасыщении раствора сульфатом аммония, а яичный альбумин – только при полном насыщении. Выделение в осадок растворенного полимера, которое вызвано введением большого количества очень концентриро-

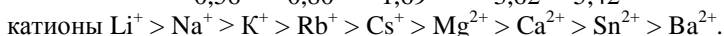


ванного раствора соли, называется высаливанием. Это явление совершенно отлично от коагуляции коллоидов.

Действие высаливающего компонента в случае водных растворов можно объяснить «конкуренцией» белка и ионов соли за диполи воды, из которых строятся гидратные оболочки белков и других полимеров. При этом гидратационная (связанная) вода отнимается высаливающим веществом у раствора полимера и растворимость его уменьшается. На этом основано осаждение белков и последовательное разделение их смесей. Высаливающим действием по отношению к водным растворам полимеров обладают соли, т. е. катионы и анионы, которые можно расположить по высаливающей активности в так называемые **лиотропные ряды**:



0,56 0,80 1,69 3,62 5,42



Числа, стоящие под формулами анионов, означают концентрацию натриевых солей соответствующих кислот, (моль/дм³). Наибольшим высаливающим действием обладает виннокислый натрий, а роданид натрия (ион SCN⁻) вообще не способен произвести высаливание при максимальной концентрации.

Расположение ионов в лиотропных рядах связано не с зарядностью ионов, а со степенью их гидратации. Чем больше ион способен связывать растворитель, тем больше он уменьшает способность среды растворять высокомолекулярное вещество. Полимер, выделенный из раствора высаливанием, после отмывки его от электролитов может быть снова переведен в раствор, т. е. это явление обратимо.

Природные белковые тела наделены определенной, строго заданной пространственной конфигурацией и обладают рядом характерных физико-химических и биологических свойств при физиологических значениях температуры и pH среды.

Денатурация – это сложный процесс, при котором под влиянием внешних факторов (температуры, механического воздействия, действия кислот, щелочей, ультразвука и др.) происходит изменение вторичной, третичной и четвертичной структур белковой макромолекулы, т. е. нативной (естественной) пространственной структуры. Первичная структура, а следовательно, и химический состав белка не меняются. Денатурацию белков чаще всего вызывает нагревание. Процесс этот в глобулярных и фибриллярных белках происходит по-разному.



Механизм денатурации

В глобулярных белках при нагревании усиливается тепловое движение полипептидных цепей внутри глобулы водородные связи, которые удерживали их в определенном положении, разрываются и полипептидная цепь разворачивается, а затем сворачивается по-новому. При этом полярные (заряженные) гидрофильные группы, расположенные на поверхности глобулы и обеспечивающие ее заряд и устойчивость, перемещаются внутрь глобулы, а на поверхность ее выходят реакционноспособные гидрофобные группы (дисульфидные, сульфгидрильные и др.), не способные удерживать воду.

Денатурация сопровождается изменениями важнейших свойств белка:

- потерей индивидуальных свойств (например, изменение цвета мяса при его нагревании вследствие денатурации миоглобина);
- потерей биологической активности (например, в картофеле, грибах, яблоках и ряде других растительных продуктов содержатся ферменты, вызывающие их потемнение, при денатурации белки-ферменты теряют активность);
- повышением атакуемости пищеварительными ферментами (как правило, подвергнутые тепловой обработке продукты, содержащие белки, перевариваются полнее и легче);
- потерей способности к гидратации (растворению, набуханию);
- потерей устойчивости белковых глобул, которая сопровождается их агрегированием (свертыванием, или коагуляцией, белка).

Белки под влиянием различных физических и химических факторов теряют свои первоначальные (нативные) свойства. Внешне это выражается в свертывании их и выпадении в осадок. Примером может служить свертывание белков яйца и затвердевание их при варке. Негидролитическое нарушение нативной (первоначальной) структуры белка называется денатурацией. При этом рвутся в основном водородные связи, изменяется пространственная структура белка. Денатурация белков обычно сопровождается понижением их растворимости, увеличением вязкости, потерей биологической активности.

Степень денатурации белка зависит от интенсивности воздействия на него различных факторов: чем интенсивнее воздействие, тем глубже денатурация. При слабом воздействии происходит разворачивание третичной структуры, при более сильном нарушается вторичная структура белка и макромолекула остается в форме своей первичной структуры (полипептидная цепь). Процесс денатурации иногда обратим, т. е. денатурированный белок при определенных условиях может



перейти опять в нативный. При нагревании белков непрочные связи между цепями разрываются. При денатурации белки становятся нерастворимыми и в большей или меньшей мере утрачивают способность к набуханию.

Денатурация при кулинарной обработке пищевых продуктов кроме нагревания может быть вызвана и другими причинами. Например, взбивание яичного белка, сливок превращает их в пену, состоящую из пузырьков воздуха, окруженных тонкими белковыми пленками, образование которых также сопровождается разворачиванием пептидных цепей за счет разрыва связей при механическом воздействии. Таким образом, при образовании пленок происходит частичная или полная денатурация белка. В отличие от тепловой она называется поверхностной денатурацией.

Из других видов денатурации следует упомянуть кислотную денатурацию. Ее примером может служить скисание молока, при котором образующаяся кислота разрушает ионные и водородные связи, в результате чего разрушается структура и изменяется форма молекул белка. Денатурация может проходить также под влиянием солей тяжелых металлов и обработке продуктов ионизирующими лучами. С повышением концентрации белка в растворе денатурация его уменьшается. Так, например, белки круп довольно стойки к денатурации, так как содержат незначительное количество воды.

Различают 2 типа денатурации:

1. *Обратимая денатурация* – ренатурация или ренактивация – это процесс, при котором денатурированный белок, после удаления денатурирующих веществ вновь самоорганизуется в исходную структуру с восстановлением биологической активности.

2. *Необратимая денатурация* – это процесс, при котором биологическая активность не восстанавливается после удаления денатурирующих агентов. Итак, денатурацию вызывают физические факторы: температура, давление, механические воздействия, ультразвуковые и ионизирующие излучения; химические факторы: кислоты, щелочи, органические растворители, алкалоиды, соли тяжелых металлов. Взбивание яичного белка, сливок превращает их в пену, состоящую из пузырьков воздуха, окруженных тонкими белковыми пленками, образование которых сопровождается разворачиванием полипептидных цепей в результате разрыва связей при механическом воздействии. Таким образом, при образовании пленок происходит частичная или полная денатурация белка. Такой вид денатурации называется поверхностной денатурацией белка.



5. Пептизация и коллоидная защита

Растворы ВМС агрегативно устойчивы, как и истинные растворы. Однако при введении больших количеств электролитов наблюдается выделение ВМС из раствора. Это обычно обратимый процесс.

Пептизация – это процесс перехода осадка, образовавшегося во время коагуляции, во взвешенное (коллоидное) состояние под влиянием внешних факторов, т. е. пептизация является процессом, как бы обратным коагуляции. Если при коагуляции частицы золя укрупняются и выпадают в осадок, то при пептизации частицы осадка переходят в раствор, образуя золь. Термин пептизация дан из-за чисто внешнего сходства этого процесса с диспергированием белка и переводом его в раствор в результате расщепления на пептоны с помощью пепсина (фермент желудочного сока). Например, скоагулированный золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можно пептизировать добавкой небольшого количества водного раствора FeCl_3 или HCl . При этом в системе появляются потенциалоопределяющие ионы FeO^+ , адсорбирующиеся частицами осадка и повышающие их электрический заряд, что приводит к образованию двойного электрического слоя или сольватной оболочки вокруг коллоидных частиц. Частицы осадка приобретают одноименный заряд, начинают отталкиваться друг от друга и переходят в раствор, образуя золь. Под влиянием теплового движения ставшие свободными частицы распределяются равномерно в объеме жидкости.

Пептизация возможна в тех случаях, когда структура частиц коагулята не изменяется, и частицы не срачиваются друг с другом. Пептизация может происходить в результате промывания осадка или под действием специальных веществ – *пептизаторов*. В природных процессах самым распространенным пептизатором является ион Na^+ . Пептизация более вероятна в свежесажденных системах и зависит от лиофильности осажденного золя (лиофильный (греч.) – любящий растворение). Чем выше лиофильность, тем более возможна пептизация. С течением времени в коагулированном осадке могут протекать процессы взаимодействия частиц, приводящие к уменьшению дисперсности и поверхностной энергии. В этом случае пептизация не происходит, и коагуляция имеет необратимый характер.

Процесс пептизации совершается самопроизвольно без затраты энергии на увеличение поверхности раздела фаз, и механизм ее в основном сводится к повышению ζ -потенциала дисперсных частиц. Легко пептизируются аморфные и рыхлые осадки: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 и др. Следовательно, всякое вещество можно диспергировать, но не



всякое пептизировать. Поэтому не следует путать химическое диспергирование методом пептизации с процессом пептизации. Пептизация протекает с определенной скоростью. Она, как правило, возрастает с повышением температуры. Для ускорения пептизации большое значение имеет перемешивание, а также встряхивание системы, так как при перемешивании происходит более быстрое проникновение пептизатора внутрь агрегатов, благодаря чему ускоряется отрыв частиц друг от друга и переход их в раствор.

Количество пептизированного вещества зависит от количества взятого осадка и от количества примененного пептизатора. При постоянном количестве пептизатора с возрастанием количества взятого для пептизации осадка, количество осадка, перешедшего в раствор, сначала увеличивается, а затем постепенно уменьшается. Эта закономерность, установленная В. Оствальдом и А. Буцагом, получила название *правила осадка*. Процесс полного растворения коагулята с образованием истинного раствора называется *диссолюцией*. При диссолюционной пептизации граница дробления частиц выходит из области коллоидов и достигает молекулярной и ионной степени дисперсности.

Процесс коллоидного растворения резко отличается от процесса обычного растворения, в котором после достижения насыщения количество растворенного вещества перестает зависеть от количества вещества, взятого для растворения. Кроме того, истинное растворение протекает без третьего компонента, а коллоидное растворение протекает с участием пептизатора.

Пептизация широко применяется для получения коллоидных растворов, для увеличения прочности искусственно получаемых коллоидных систем, играет большую роль в процессах почвообразования. Моющее действие мыла также тесно связано с пептизацией. Коллоидный ион мыла (пептизатор) хорошо адсорбируется частичками грязи, сообщает им заряд и вызывает их пептизацию, т. е. способствует отрыву частичек грязи от поверхности и переходу их в состояние золя. Грязь в виде золя легко удаляется с моющей поверхности.

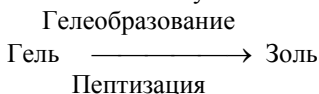
Различают свободно-дисперсные и связанодисперсные системы. Свободнодисперсными называются коллоидные системы, в которых частицы находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга и практически не взаимодействуют между собой. Эти системы по свойствам очень похожи на обычные жидкости, их вязкость почти не отличается от вязкости дисперсионной среды.

Связанодисперсными называются коллоидные системы, в которых частицы связаны друг с другом межмолекулярными силами и поэтому



не способны к взаимному перемещению. В таких системах частицы дисперсной фазы образуют пространственную сетку или структуру, которая может быть двух типов: коагуляционная и конденсационно-кристаллизационная.

При переходе коллоидного раствора из свобододисперсного в связанодисперсное состояние происходит гелеобразование, и образующаяся коллоидная система называется гелем. Гель также может быть переведен в золь при прибавлении к нему пептизатора:



С течением времени взаимодействие между частицами геля усиливается. Это приводит к уплотнению структуры, гель уменьшается в объеме, и выделяется дисперсионная среда. Это явление называется синергизмом.

Коллоидная защита – снижение способности коллоидов коагулироваться в результате введения в них некоторых высокомолекулярных веществ. Устойчивость коллоидного раствора по отношению к электролитам можно увеличить, добавляя небольшое количество раствора высокомолекулярного вещества, например, лиофильного золя – желатинины, к лиофобному, например, As_2S_3 (рис. 1).



Рис. 1. Схема защитного действия желатина

Объясняется коллоидная защита адсорбцией защитных веществ на поверхности коллоидных частиц. Коллоидные ПАВ и ВМС ориентируются на поверхности коллоидных частиц: гидрофобными участками к частицам дисперсной фазы, а гидрофильными наружу, к воде. Система при этом лиофилизируется, мицеллы приобретают дополнительный фактор агрегативной устойчивости за счет гидратных оболочек защищающих веществ



Механизм защитного действия можно объяснить тем, что вокруг коллоидных частиц образуются адсорбционные оболочки из высокомолекулярного вещества. Макромолекулы полимера, адсорбируясь на поверхности мицеллы, образуют прочную оболочку, препятствующую слипанию коллоидных частиц, и придают им свои свойства. Обычно для коллоидной защиты необходимо такое количество лиофильного коллоида, которое достаточно для покрытия поверхности лиофобных частиц, дальнейшее добавление его не влияет на устойчивость системы. Различные лиофильные коллоиды в зависимости от их индивидуальных свойств оказывают разное защитное действие. Сила защитного действия может зависеть от величины частицы гидрофильного и гидрофобного зелей и ее заряда, от их количественного соотношения в единице объема раствора, от взаимного расположения частиц, степени дисперсности коллоида, присутствия примесей, рН среды и т. д. Если частицы лиофильного и лиофобного коллоидов заряжены одноименно, то наблюдается наибольшая защитная способность. Например, желатин заряжен положительно в кислой среде при $\text{pH} = 4,7$ и отрицательно в щелочной. Поэтому при адсорбции его на поверхности отрицательно заряженной частицы As_2S_3 , общий заряд дисперсной фазы в коллоидном растворе в первом случае будет понижаться, а во втором случае – повышаться. В последнем случае стабильность золя возрастает и при этом требуется меньшее количество защитного коллоида желатина, чем в первом. Это защитное действие относится к специфическим свойствам различных белков и может служить даже для их отождествления. В результате коллоидной защиты сравнительно неустойчивые коллоидные растворы, например, золи металлов, становятся нечувствительными к электролитам, нагреванию, замораживанию и высушиванию.

Использование коллоидной защиты имеет практическое значение при изготовлении ряда препаратов для медицинских целей. Применяемые в терапии стойкие коллоидные растворы серебра содержат защитные коллоиды. Коллоидная защита важна для ряда физиологических процессов в организме человека и животных. Способность крови удерживать в растворенном состоянии большое количество кислорода и CO_2 объясняется защитным действием белков. Белки обволакивают микропузырьки этих газов и предохраняют их от слияния. Белки крови также являются защитой для жира, холестерина и ряда других гидрофобных веществ. Понижение защитной роли белков и других стабилизирующих веществ в крови приводит к образованию мочевых и желчных камней в почках, печени, протоках пищеварительных желез и т. п.



Способность защищать золи от коагуляции количественно выражают защитным числом. Это число мг сухого ВМС, которое защищает 10 см^3 данного золя от коагуляции его 1 см^3 10%-ного раствора NaCl. В зависимости от природы золя защитное число называют «золотым», если оно относится к золю золота, «серебряным» – для золя серебра, «железным» для оксида железа и т. д. Чем больше защитное число, тем слабее защитное действие данного ВМС.

Для характеристики различных защитных коллоидов Р. Зигмонди предложил использовать меру защитного действия. В качестве меры им предложено так называемое **золотое число**, так как коллоидное золото очень чувствительно к добавкам электролитов и в высокодисперсном состоянии имеет красный цвет. Прибавление электролита вызывает осаждение щелочного золя золота, и первоначально красный золь приобретает синий (фиолетовый) цвет. Это происходит в результате укрупнения мелких частиц, которые рассеивают свет с большой длиной волны. Однако, если предварительно добавить немного желатина, то такое же количество электролита не вызовет осаждения.

Золотым числом называется то количество защитного коллоида в миллиграммах, которое достаточно, чтобы воспрепятствовать действию 1 см^3 10%-ного раствора NaCl, добавленного к 100 см^3 ярко красного золя золота. Разные защитные коллоиды обладают различным защитным действием и характеризуются различным золотым числом: агар-агар – 0,001–0,075 мг, желатин – 0,005, казеин – 0,01, гемоглобин – 0,05, яичный альбумин – 0,06, сывороточный альбумин – 0,15, декстрины – 20, картофельный крахмал – 20–25 мг. Чем меньше золотое число, тем больше защитное действие коллоида. Крахмал характеризуется наименьшим, а агар-агар – наибольшим защитным действием.

Белки плазмы имеют различные золотые числа. Наименьшее золотое число у альбумина, наибольшее – у зуглобулина. Для измерения защитного действия иногда пользуются *рубиновым числом*, когда вместо коллоидного золота, которое трудно приготавливать, употребляется коллоидный раствор красителя конгорубина. С уменьшением степени дисперсности под влиянием электролитов он также изменяет свой красный цвет на синий.

Измерение золотого числа спинномозговой жидкости или белка плазмы используется для диагностических целей при некоторых заболеваниях. Золотое число повышается, например, у больных сифилисом. Токсины бактерий нейтрализуются с помощью окислительных процессов. Токсическое действие подавляется кислородом воздуха и



некоторыми оксидами, а катализаторы ускоряют окислительные процессы. В качестве катализаторов могут выступать золи серебра, золота и меди. Некоторую роль может играть коагулирующее действие золь этих металлов на клеточные коллоиды. Для стабилизации инъецируемых золь металлов обычно применяют защитный коллоид, но при этом полезные свойства золь металлов снижаются, и защищенные коллоиды реагируют совсем иначе, чем незащищенные. Они трудно адсорбируются. Поэтому лучше использовать нестабилизированные золи металлов, для чего их надо готовить непосредственно перед внутривенным введением. Защитное действие представляет интерес для фармацевтической промышленности при получении устойчивых концентрированных золь серебра (колларгол), ртути, золота и их радиоактивных изотопов.

Основными условиями защитного действия являются:

- хорошая растворимость ВМС в дисперсионной среде коллоидного раствора;
- хорошая адсорбируемость молекул ВМС на коллоидных частицах;
- достаточно большая концентрация ВМС, которая обеспечивает образование мономолекулярного адсорбционного слоя из макромолекул ВМС, полностью покрывающего всю поверхность мицелл золя.

Наибольшее защитное действие отмечается при одноименных зарядах ВМС и коллоидной частицы.

Дисперсно-коллоидные системы имеют огромное значение в пищевой промышленности. Большинство пищевых продуктов, а также сырье для его производства, являются сложными дисперсными системами (хлеб, мука, шоколад, сыры, творог, сухое молоко, соки, шампанское, пиво, конфеты и т. п.).

Ввиду короткого срока хранения некоторых видов продуктов применяют особый вид продукции, полученной искусственно – пищевые добавки. Эти продукты могут способствовать усилению вкуса и цвета, сохранению цвета, продлению срока годности и др. Пищевые добавки способствуют протеканию таких процессов как загущение, коагуляция, образуют суспензии, эмульсии и др.

Известны также добавки на основе натуральных эфирных масел (мята, лимон, эвкалипт и др.). Такие добавки значительно снижают вероятность сильной аллергии или отравления в случае превышения концентрации, но могут значительно влиять на свойства готовой продукции, в том числе на вкус и консистенцию. Искусственные виды добавок в определенной концентрации необходимы для реализации



продукции и не несут никакого вреда для потребителей. Но при нарушении технологии производства молочных продуктов и применении добавок в большой концентрации, при употреблении могут возникнуть проблемы со здоровьем (слабое воздействие – аллергия, сильное воздействие – тяжелое отравление).

Поэтому так важно осуществлять на производстве своевременный контроль показателей в получаемой продукции.

Основной составной частью почвы, влияющей на ее плодородие, являются почвенные коллоиды: минеральные, органические и органо-минеральные. Для борьбы с вредителями культурных растений широко используются суспензии и эмульсии различных веществ и аэрозоли – коллоидные системы с газообразной дисперсной средой.



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб. пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ОО «Издательство Астрель»,2004.–383с
6. Грандберг, И.И. Органическая химия: Учеб. для студ. вузов обучающихся на агрономических специальностях/ И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2004. –672 с.
7. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смаыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
8. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
9. Химия. Курс лекций: учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная [и др.]. – Горки : БГСХА, 2024. – 383 с.
10. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
11. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
12. Химия: учебно-методический комплекс: Учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с. ISBN 978-985-467-359-2
13. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: Учебник для вузов/ Р. А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988.
14. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
15. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.
16. Щербина, А.Э. Органическая химия. Задачи и упражнения: Учеб. пособие / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич, И.В. Сенько. – Минск : Новое знание, 2007. – 304 с.

Дополнительная

1. Белясова, Н.А. Биохимия и молекулярная биология: Учеб. пособие/ Н.А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
2. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Выш. шк., 2003. – 96 с.
3. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
4. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
5. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. уч. завед. под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
6. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
7. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.
2. Кольман, Я. Наглядная биохимия: Пер. с нем/ Я.Кольман, К.Г. Рем. – М.: Мир, 2000. – 469 с.
3. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Составители
Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна