

**Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

Кафедра химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция
Растворы высокомолекулярных соединений,
биополимеры**

Высокомолекулярные соединения и их растворы

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.

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. Количественной 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 растворится в крезоле. Степень набухания определяется средством 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 своим 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 золей 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.

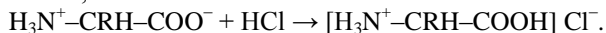
Нарушить устойчивость раствора ВМС можно введением в него жидкости, в которой данное ВМС растворяется плохо, либо электролита. В этом случае происходит процесс выделения ВМС из раствора, называемый высаливанием. Высаливание внешне схоже с коагуляцией. Различие между этими процессами состоит в том, что 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.

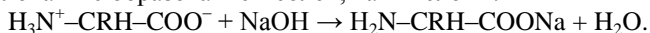
Особенности растворов белков. Подобно растворам низкомолекулярных веществ, растворы высокомолекулярных соединений можно разделить на электролиты и неэлектролиты. К неэлектролитам относятся, например, каучуки, нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза и др. К высокомолекулярным электролитам относятся вещества, 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: $H_3N^+-CRH-COO^-$. 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 $-COOH$ и $-NH_2$. Чем больше кислых групп $-COOH$, тем выше кислотные функции белка (казеин, желатин, альбумин и др.) и тем более преобладают отрицательные заряды над положительными. И наоборот, преобладание щелочных групп $-NH_2$ 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.

Изоэлектрические точки различных белков

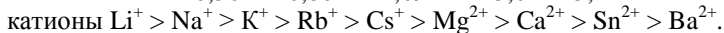
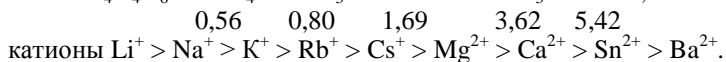
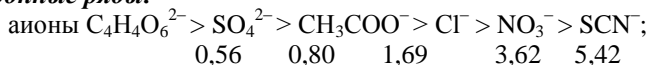
Белок	ИЭТ
Казеин	4,6
Желатин	4,7
Альбумин яйца	4,8
Гомоглобин	6,8
Глобулин	5,4
Глиадин пшеницы	9,8

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 вяз-

кость, 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.

Высаливание. Растворы высокомолекулярных соединений, являясь истинными растворами, в отличие от зелей 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 концентрированного 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**:



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 рас-

твора высаливанием, после отмывки его от электролитов может быть снова переведен в раствор, т. е. это явление обратимо.

Денатурация. 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 разрыхляется 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Практикум по неорганической химии / В. А. Алешин [и др.]. – М.: Издат. центр «Академия», 2004. – 384 с.
2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743.
3. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия / А. И. Болдырев. – М.: Высшая школа, 1983.
4. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: учеб. пособие / В. В. Свиридов [и др.]. – Минск: Вышэйш. шк., 2003. – 96 с.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие для вузов / З. Е. Гольбрайх. – М.: ООО «Издательство Астрель», 2004. – 383 с.
6. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991.
7. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: учеб. пособие / И. М. Жарский. – Минск: Аверсев, 2004. – 397 с.
8. Зайцев, О. С. Исследовательский практикум по общей химии: учеб. пособие / О. С. Зайцев. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
9. Кононский, А. И. Физическая и коллоидная химия / А. И. Кононский. – Киев: Вища шк., 1992. – 432 с.
10. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для вузов / Ю. А. Ершов [и др.]. – 6-е изд., стер. – М.: Высш. шк., 2007. – 560 с.
11. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб.: Химиздат, 2001. – 784 с.
12. Стась, Н. Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии: учеб. пособие / Н. Ф. Стась, А. А. Плакидкин, Е. М. Князева. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 207 с.
13. Сумм, Б. Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие для вузов / Б. Д. Сумм. – М.: Академия, 2006. – 240 с.
14. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие / А. Р. Цыганов [и др.]. – Минск : ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
15. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1988. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Составители

Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна