

## Занятие №35

### Особенности свойств растворов высокомолекулярных соединений

Среди веществ, входящих в состав пищевых сырья и продуктов, значительная часть представлена высокомолекулярными соединениями. Высокомолекулярными соединениями называются такие вещества, молекулы которых состоят из сотен, тысяч и десятков тысяч атомов. Обычно высокомолекулярными считаются вещества с молекулярной массой от десяти тысяч до нескольких миллионов.

Высокомолекулярные вещества (ВМС) относятся к молекулярным коллоидам, т.к. молекулы этих веществ имеют размеры коллоидных частиц, называемых по этой причине макромолекулами. Однако между коллоидными растворами и растворами полимеров наблюдается различие: в растворах высокомолекулярных соединений отсутствует основной признак коллоидной системы - гетерогенность. Несмотря на огромный молекулярный вес полимеров, их растворы - системы гомогенные, однофазные; между дисперсной фазой и дисперсионной средой нет поверхности раздела. Растворы ВМС представляют собой истинные растворы, хотя и обладают многими свойствами, сходными со свойствами коллоидных растворов. В отличие от коллоидных систем истинные растворы агрегативно устойчивы.

По происхождению высокомолекулярные вещества подразделяются на природные и синтетические. К числу важнейших природных высокомолекулярных веществ растительного и животного происхождения относятся белки (желатин, альбумин), полисахариды (крахмал, агар-агар, целлюлоза, пектиновые вещества) и др.

На свойства ВМС влияют степень полимеризации и форма макромолекул. По строению макромолекул они делятся на линейные, разветвленные и сетчатые.

Полимеры обладают высокой механической прочностью, в частности прочностью на разрыв. Прочность на разрыв увеличивается с увеличением

молекулярного веса (степени полимеризации), а с повышением температуры она уменьшается.

Под действием кислорода воздуха, света, нагревания и других факторов полимеры в обычных условиях хранения претерпевают химические превращения, которые приводят к изменению свойств. Этот процесс называется старением полимеров.

Полимеры подобно низкомолекулярным веществам обладают избирательной растворимостью, т. е. в одних жидкостях полимеры растворяются, в других - нет. Полимеры растворяются в жидкостях, подобных им по химическому строению: полярные полимеры - в полярных жидкостях, а неполярные - в неполярных. Так, например, желатин - полярный полимер - растворяется в полярной жидкости - воде, но не растворяется в этиловом спирте. Процесс растворения полимеров своеобразен и отличается от растворения низкомолекулярных веществ. Растворению полимера предшествует, набухание. Процесс набухания часто наблюдается в некоторых производствах, например в хлебопечении, в кулинарии и т. д., когда перед началом технологического процесса производят операции замачивания желатина, агара, пектина, бобовых, в процессе которого эти виды сырья, набухая, поглощают большое количество воды и увеличиваются в размерах.

#### Набухание и растворение

Начальная стадия растворения ВМС заключается в диффузии молекул растворителя в объем полимера. Проникновение молекул растворителя в объем биополимера сопровождается увеличением его объема и массы, т.е. его набуханием.

Если межмолекулярные взаимодействия в полимерной цепи достаточно сильны, и растворитель не в состоянии разобщить макромолекулы, набухание спустя некоторое время достигает максимального значения и больше не меняется (*ограниченное набухание*). Если жесткость цепи не слишком велика, а сродство к растворителю значительно, молекулы переходят в раствор

(неограниченное набухание). Рост температуры способствует увеличению степени набухания.

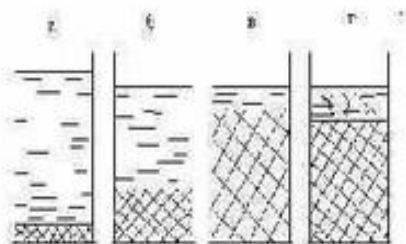
Количественной мерой является **степень набухания ( $\alpha$ )**:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$

или

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%$$

Набухание может быть ограниченным (достигая предельных значений) и неограниченным (растворение).



Стадии ограниченного набухания:

- а – система полимер-растворитель до набухания;
- б – первая стадия набухания;
- в – вторая стадия набухания;
- г – вторая стадия набухания с частичным растворением полимера.



С термодинамических позиций процесс набухания характеризуется уменьшением энергии Гиббса системы. В процессе набухания можно выделить две стадии. Первой стадией является процесс сольватации полимера, т.е. взаимодействие молекул растворителя и ВМС с образованием новых связей, сопровождающийся выделением энергии ( $DH < 0$ ); изменение энтропии при этом незначительно ( $DS \sim 0$ ). На последующей стадии разрыхления сетки полимера, когда процесс сольватации закончился, энтальпия системы практически не меняется ( $DH \sim 0$ ), зато возрастает энтропия вследствие частичного или полного освобождения макромолекул ( $DS > 0$ ). Поэтому  $TDS > 0$  и  $DG < 0$ .

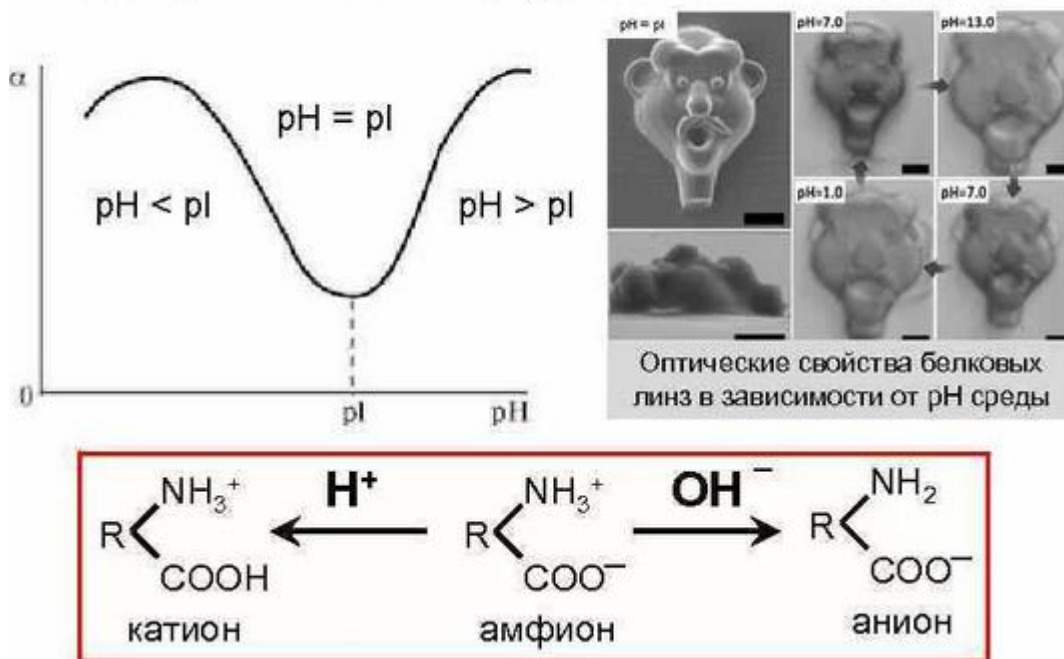
Степень набухания зависит также от природы растворителя. В соответствии с правилом "подобное в подобном" полярные биополимеры (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды) лучше набухают в воде, чем в менее полярных растворителях (спирте и ацетоне).

На процесс набухания полимеров в воде влияют присутствие электролитов и рН среды. При этом катионы незначительно влияют на

набухание, а анионы действуют по-разному: одни усиливают набухание, другие – ослабляют.

Влияние pH среды на набухание больше всего проявляется в растворах белков, поскольку белки являются полиамфолитами: их молекулы содержат как группы кислотного характера, так и группы основного характера. Минимум набухания белков лежит в области их изоэлектрической точки  $pH = pI$ , а по обе стороны от этой точки располагаются максимумы. В изоэлектрическом состоянии конформация белка наиболее плотная, поэтому степень его гидратации и, следовательно, степень набухания минимальны. В более кислой и более щелочной средах белок образует катионную или анионную формы, и его структура разрыхляется вследствие электростатического отталкивания одноименных зарядов.

#### 4. pH среды. Чем сильнее pH среды отклоняется от изоэлектрической точки ( $pI$ ), тем больше набухание.



С течением времени число связей между макромолекулами и внутри них возрастает, и степень набухания биополимера снижается. Постепенное старение живого организма сопровождается замедлением процессов обмена; вследствие утраты клетками мышц и кожи способности к набуханию образуются морщины.

## Вязкость

Вязкость растворов, характеризующая сопротивление среды движению, возрастает с увеличением молярной массы полимера; ее величина значительно выше у растворов ВМС, нежели у растворов низкомолекулярных соединений при тех же концентрациях. Цепь макромолекулы располагается сразу в нескольких слоях жидкости и препятствует их перемещению друг относительно друга.

Вязкость водного раствора белка минимальна, как и его набухание, при  $pH = pI$ , поскольку в этом случае конформации макромолекул наиболее компактны. С течением времени в растворах биополимеров происходит значительное их структурирование, что приводит к увеличению вязкости.

Вязкость жидкости можно определить как сопротивление жидкости передвижению одного ее слоя относительно другого. Любое перемещение одной части жидкости относительно другой тормозится силами притяжения между ее элементами. Иначе говоря, вязкость жидкости характеризует внутреннее трение, возникающее при перемещении слоев жидкости относительно друг друга.

## Основы теории вязкости

При теоретическом рассмотрении вязкости жидкость представляется в виде бесструктурной непрерывной среды. Если к жидкости приложить силу, она начинает течь. Для жидкостей характерны два основных типа течения: ламинарное и турбулентное.

Ламинарным называют течение жидкости в виде параллельных слоев, не перемешивающихся между собой. Такое течение существует до тех пор, пока величина градиента скорости не слишком велика. При увеличении градиента скорости слои жидкости образуют завихрения и перемешиваются. В таких случаях ламинарный поток переходит в турбулентный и ситуацию трудно трактовать как теоретически, так и экспериментально. Рассматриваемые нами закономерности вязкости будут относиться только к ламинарному режиму течения.

Рассмотрим два примыкающих объемных элемента какой-то жидкости. Если один из них перемещается относительно другого под действием внешней силы, то между ними возникают силы, которые будут препятствовать такому перемещению, стараясь вернуть объемные элементы в их положение равновесия. Эта препятствующая сила ( $F$ ) называется силой внутреннего трения (сопротивления).

Чтобы определить вязкость количественно, можно воспользоваться рис.5. Предположим, что один из объемных элементов жидкости, представленных на этом рисунке, движется со скоростью  $dv$  относительно второго элемента. Можно ожидать, что сила трения будет пропорциональна относительной скорости  $dv$  и площади контакта  $S$  между соседними элементами объема. Она будет обратно пропорциональна расстоянию  $dx$  между центрами этих элементов. Константа пропорциональности, связывающая силу трения и данные переменные, называется коэффициентом вязкости или просто вязкостью  $\eta$ . Обозначив силу трения через  $F$ , получим:

$$F = \eta \cdot \frac{dv}{dx} \cdot S.$$

Это определение вязкости первоначально дал Ньютон. Оно является микроскопическим, выраженным через величины, которые нельзя измерить.

Единицей вязкости служит ньютон-секунда на квадратный метр ( $\text{Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$ ) или паскаль-секунда ( $\text{Па} \cdot \text{с}$ ); раньше за единицу вязкости принимали пуаз:

1 пуаз = 0,1  $\text{Па} \cdot \text{с}$ .



Рис. 13.5. Определение коэффициента вязкости  $\eta$ . Сила сдвига между двумя элементами равна  $\eta(dv/dx) \cdot S$ , что определяет, таким образом, величину  $\eta$

## Особенности вязкости растворов полимеров

Коэффициент вязкости  $\beta$  не зависит ни от приложенного давления, ни от градиента скорости (в условиях равномерного ламинарного течения).

Жидкость, подчиняющаяся закону Ньютона, называется ньютоновской. Растворы ВМС не являются таковыми, поскольку величина их вязкости  $\eta$  зависит от градиента скорости. Дело в том, что для растворов ВМС само явление течения обуславливает ориентацию растворенных макромолекул (рис.6).

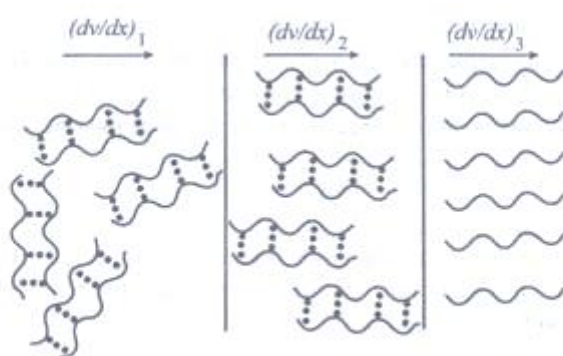


Рис. 13.6. Изменение структуры растворов ВМС при увеличении градиента скорости

При увеличении градиента скорости макромолекулы ориентируются вдоль оси потока, в связи с чем вязкость раствора ВМС снижается, и при определенных значениях градиента скорости надмолекулярные структуры могут разрушаться, вследствие чего раствор приобретет свойства ньютоновской жидкости. Жидкости, проявляющие подобные эффекты ориентации, называют неньютоновскими.

Вязкость растворов, содержащих макромолекулы полимера, обычно значительно выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений и коллоидных растворов тех же концентраций. Поэтому только очень разбавленные растворы ВМС в условиях ламинарного течения можно считать ньютоновскими.

Увеличение вязкости раствора полимера по сравнению с вязкостью растворителя обусловлено не только его концентрацией, но и рядом параметров макромолекулы.

Таковыми параметрами являются:

1. объем раствора, занимаемый макромолекулой (удельный объем);
2. отношение длины молекулы к ее ширине (осевое отношение),
3. жесткость молекулы.

Для глобулярных молекул, каковыми являются молекулы многих белков, принципиальное значение имеет молекулярный объем. Его можно легко связать с относительной молекулярной массой. В случае очень жестких тонких молекул, как, например, ДНК, основной эффект оказывает осевое отношение; оно также является функцией относительной молекулярной массы. Если же известна относительная молекулярная масса, то можно получить информацию об общей форме молекулы.

Поскольку измерения абсолютной вязкости затруднены, чаще определяют относительную вязкость. При добавлении полимера к растворителю с вязкостью  $\eta_0$  вязкость раствора увеличивается до  $\eta$ . Отношение вязкости раствора к вязкости чистого растворителя называется относительной вязкостью  $\eta_{\text{отн}}$

$$\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0$$

Относительное повышение вязкости раствора ВМС по сравнению с вязкостью растворителя называется удельной вязкостью  $\eta_{\text{уд}}$ . Она равна

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{отн}} - 1.$$

Относительная и удельная вязкости являются безразмерными величинами и зависят от концентрации полимера. Но их невозможно связать непосредственно с параметрами макромолекулы (например, с ее формой и объемом), поэтому были введены понятия приведенной и характеристической вязкостей.

Удельная вязкость, отнесенная к единице концентрации, называется приведенной вязкостью

$$\eta_{\text{прив}} = \eta / C$$

где  $C$  - массовая концентрация полимера, г/см<sup>3</sup>.



Предельное значение приведенной вязкости в бесконечно разбавленном растворе называли внутренней или характеристической вязкостью  $[\eta]$ :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{C}.$$

Экспериментально ее определяют путем построения графика зависимости приведенной вязкости  $\eta_{уд}/C$  от различных концентраций полимера (рис. 7)

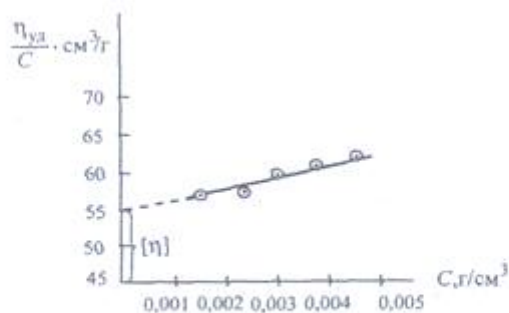


Рис. 13.7. График зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора ВМС

Такой график для достаточно разбавленных растворов полимеров носит прямолинейный характер. Экстраполируя прямую  $\eta_{уд}/C = f(C)$  к  $C = 0$ , на оси ординат отсекают отрезок, который соответствует предельному значению приведенной вязкости, т.е. характеристической вязкости  $[\eta]$ .

Приведенная и характеристическая вязкости имеют размерности, обратные концентрации, т.е.  $\text{см}^3/\text{г}$ .

Характеристическая вязкость зависит от относительной молекулярной массы, формы и удельного объема макромолекулы, ее способности изменять форму в зависимости от природы растворителя (конформационные изменения), но она не зависит от концентрации полимера в растворе и скорости взаимного перемещения слоев жидкости.

Соотношение между характеристической вязкостью и относительной молекулярной массой полимера.

Штаудингер предложил формулу для определения относительной молекулярной массы ВМС:

$$\eta_{уд} = KM \cdot C$$

где  $\eta_{уд}$  - удельная вязкость раствора;  $K$  - константа,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $M$  - относительная молекулярная масса ВМС;  $C$  - концентрация ВМС в растворе,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Из уравнения следует:  $\eta_{уд}/C = KM$

Отношение удельной вязкости к концентрации полимера (т.е. приведенная вязкость) пропорционально его относительной молекулярной массе и не зависит от его концентрации в растворе.

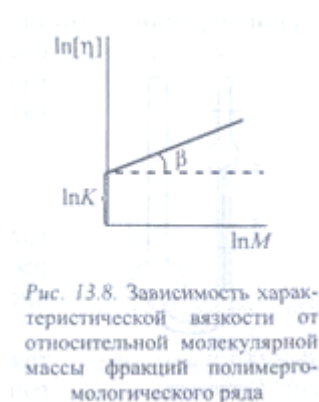
При выводе уравнения Штаудингер допустил, что приведенная вязкость не зависит от концентрации полимера и что линейные макромолекулы в растворе ведут себя как жесткие стержни. Но на самом деле это не так. Были предложены многочисленные эмпирические формулы, в которых их авторы пытались устранить недостатки уравнения Штаудингера. Наиболее широкое применение нашло так называемое обобщенное уравнение Штаудингера или уравнение Марка-Хаувинка-Куна:

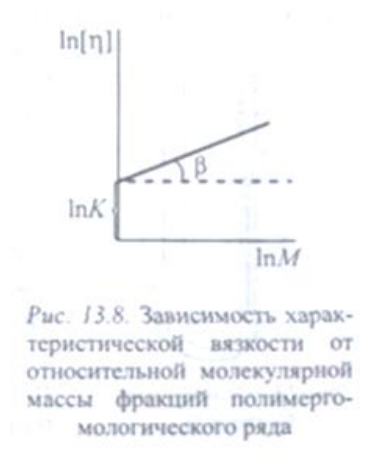
$$[\eta] = KM^\alpha$$

где  $K$  и  $\alpha$  - постоянные для данного полимергомологического ряда и данного растворителя.

Эти константы обычно определяют опытным путем для каждой системы «растворитель - растворенное вещество», используя соединения с известной относительной молекулярной массой, потому что до сих пор нет теории, пригодной для их расчета. Константы  $K$  и  $\alpha$ , определенные для данной системы «полимер - растворитель», нельзя использовать для другой системы.

Константа  $K$  имеет величину порядка  $10^{-4}$ . У жестких макромолекул  $\alpha \approx 1$ , для гибких полимерных молекул, приближающихся по форме к сфере,  $\alpha \approx 0,5$ , а у сильно заряженных полиэлектролитов  $\alpha \approx 2$ .





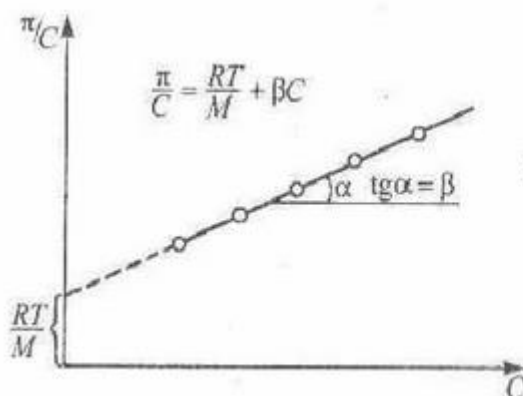
Температура по-разному влияет на вязкость растворов ВМС. Если раствор образован сильно разветвленными молекулами, увеличение температуры, уменьшая возможность структурирования, уменьшает и вязкость. Если полимер состоит из длинных неразветвленных цепей, повышение температуры способствует увеличению интенсивности движения отдельных фрагментов макромолекулы, что препятствует ее ориентации в потоке и увеличивает вязкость.

Осмотическое давление. Из-за больших размеров и гибкости цепи макромолекула ведет себя в растворе как несколько более коротких молекул. Поэтому экспериментально определенное значение осмотического давления растворов ВМС значительно превышает вычисленное по закону Вант-Гоффа. Для учета гибкости и формы макромолекулы вводят поправочный коэффициент  $b$  (уравнение Галлера):

Для расчета  $\pi$  растворов ВМС используется уравнение Галлера:

$$\pi = \frac{RT}{M}C + \beta C^2$$

$C$  - концентрация ВМС,  
 $M$  - молярная масса,  
 $\beta$  – коэффициент,  
 учитывающий гибкость  
 и форму ВМС.



Нахождение  $M$  и  $\beta$  возможно  
 с помощью графической  
 зависимости  $\pi/c$  от  $C$ .

В сложных биологических системах, содержащих совместно неэлектролиты, электролиты и белки, каждый компонент вносит свой вклад в суммарное осмотическое давление. Вклад, обусловленный наличием белков, называется онкотическим давлением.

Мембранное равновесие Доннана. В системе растворов, разделенных мембраной, которая непроницаема хотя бы для одного вида ионов, устанавливается равновесие, которое называется мембранным равновесием Доннана. Например, ионы белков в клетке в отличие от низкомолекулярных ионов обычных электролитов не могут диффундировать сквозь мембрану. Процесс выравнивания концентраций ионов по обе стороны мембраны проявляется в диффузии подвижных ионов из одного раствора в другой через мембрану. Движение ионов будет происходить до тех пор, пока произведение концентраций ионов по обе стороны мембраны не выравнивается:

$$[Kat^+]_1 \cdot [An^-]_1 = [Kat^+]_2 \cdot [An^-]_2$$

Перераспределение подвижных ионов вследствие эффекта Доннана приводит к тому, что осмотическое давление внутри клетки повышается, а снаружи клетки уменьшается. Внутриклеточный раствор становится

гипертоническим по отношению к наружному, поэтому клетка поддерживается в состоянии тургора.

Разница концентраций ионов внутри и снаружи клетки приводит и к возникновению разности потенциалов между внутренней и наружной сторонами мембраны, которая называется мембранным потенциалом.

Коацервация. В растворах с высокой концентрацией ВМС, особенно биополимеров, наблюдается самопроизвольное расслоение на две несмешивающиеся фазы. Одна из них представляет собой концентрированный раствор полимера, другая - разбавленный раствор полимера. Это явление называется коацервацией.

Процессу коацервации способствует не только увеличение концентрации ВМС, но и другие факторы, вызывающие дополнительную агрегацию мицелл или макромолекул: введение электролитов или неэлектролитов, использующих для своей гидратации молекулы воды из гидратных оболочек полимера, понижение температуры, изменение рН среды.