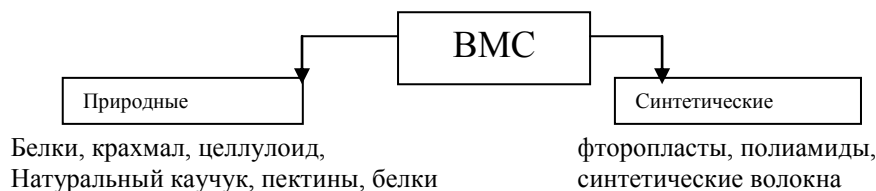


1. Классификация и структура ВМС.

ВМС – гомогенные термодинамически устойчивые обратимые системы, которые образуются самопроизвольно и по своей природе являются истинными молекулярными растворами.

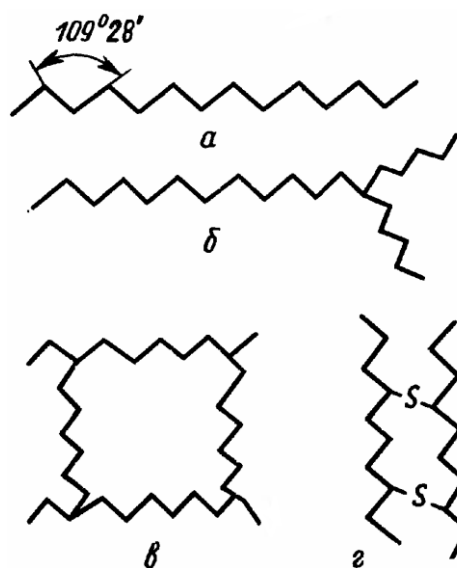
С коллоидными системами их объединяет размер частиц. Макромолекула ВМС, как и коллоидные частицы, состоит из многих тысяч атомов. Однако по строению ВМС принципиально отличаются от коллоидных систем.

Установлено, что ВМС обладают свойствами как истинных растворов (лиофильность, самопроизвольное образование, термодинамическая устойчивость), так и коллоидных растворов (броуновское движение, диффузия, осмос, рассеяние света, студнеобразование, способность переходить в золь при замене растворителя и др.), а также специфическими свойствами, присущими только им (анизотропия вязкости в зависимости от структуры и свойств растворителя, набухание). ВМС подразделяются:



ВМС состоят из макромолекул с большой молекулярной массой (10^4 - 10^6). Макромолекулы формируются из большого числа повторяющихся группировок или мономерных звеньев, соединенных между собой химическими связями. В зависимости от расположения мономерных звеньев различают: линейные (а), разветвленные (б), сетчатые (в) и сшитые (г) макромолекулы.

Линейные макромолекулы характерны для натуральных каучуков, регулярного полиэтилена, целлюлозы, некоторых белков, нуклеиновых кислот.



Разветвленные характерны для крахмала, полиэтилена высокого давления и других природных и синтетических ВМС.

Сетчатые образуются, например, в процессе вулканизации, когда каучук превращается в резину.

Сшитые – их цепи сшиты короткими мостиковыми химическими связями через атомы кислорода или серы (структура резины).

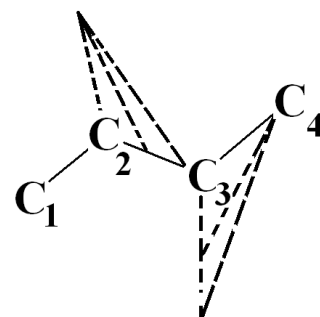
Специфические свойства полимеров обусловлены в основном двумя особенностями:

1. Существованием двух типов связи:

- химических, которые характеризуются энергией порядка десятков и сотен кДж/моль.
- межмолекулярных взаимодействий, водородных связей и электростатических сил, энергия которых в 10-100 раз меньше.

2. Гибкостью цепей, связанной с

внутренним вращением звеньев. Простейшей моделью углеродной цепочки является молекула насыщенного углеводорода. В такой цепочке атомы углерода соединены одинарной валентной связью С-С, около которой происходит вращательное движение звеньев, причем величина валентного угла $109^\circ 28'$ между тремя соседними атомами углерода, соединенными σ -связями, остается постоянной.



Вся цепочка располагается не в плоскости, а в пространстве и имеет зигзагообразную форму. За счет поворота звеньев без разрыва химических связей макромолекула принимает различные **конформации** (глобулы, клубки или растянутые формы).



Клубок образуется за счет взаимодействия между мономерными звеньями, размеры клубка в результате конформационных флуктуаций могут изменяться.

Глобула – это плотно скрученная макромолекула. В отличие от клубка, в глобуле осуществляется связь между соседними звеньями, и макромолекулы как бы сворачиваются на себя. В результате глобула имеет постоянный размер, а ее плотность приближается к плотности соответствующего ВМС.

2. Фазовые состояния ВМС.

Твердые полимеры существуют в двух агрегатных состояниях: жидком и твердом. Твердому агрегатному состоянию соответствуют кристаллическое или аморфное фазовые состояния.

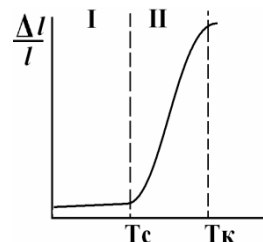
Аморфное фазовое состояние линейного полимера в зависимости от температуры имеет три физических состояния:

- упруго-твердое (стеклообразное);
- высокоэластичное (каучукообразное);
- пластическое (вязкотекучее).

Взаимные переходы этих состояний сопровождаются изменениями механических свойств полимера и изображаются в виде термомеханических кривых:

T_c – температура стеклообразования;

T_k – температура текучести.



На рисунке **область I** соответствует стеклообразному состоянию, полимер жесткий и не деформируется. Звенья полимера при этих температурах не обладают вращательным движением, а проявляют лишь колебательное движение около положения равновесия, т.к. у них маленькая кинетическая энергия (kT) и энтропийный фактор ($T\Delta S$). При повышении температуры до T_c , энергия kT повышается и становится возможным поворот звеньев вокруг связи C-C. Цепи становятся гибкими, и полимер переходит в высокоэластичное состояние (II).

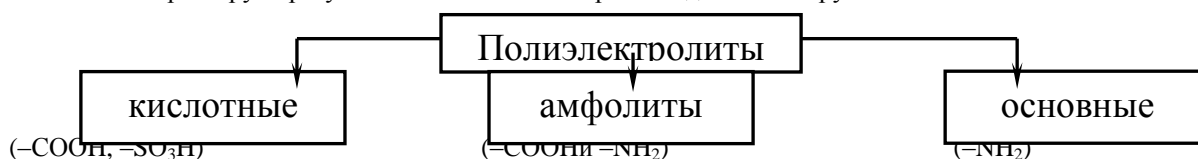
Область II. В интервале $T_c - T_k$ полимер проявляет **эластичность**—это способность полимера к обратимой деформации. Это свойство связано с тем, что между цепями полимера сохраняются межмолекулярные связи по всей их длине, поэтому цепи не могут перемещаться относительно друг друга, но они приобретают гибкость за счет подвижности отдельных участков цепи. Такое состояние способствует легкой деформируемости полимера, т.е. большим значениям Δl .

3. Полимерные неэлектролиты и полиэлектролиты. ИЭТ и методы ее определения.

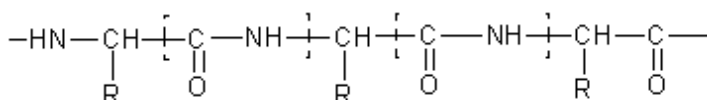
По способности к диссоциации полимеры делятся на **неэлектролиты** и **электролиты**.

Если звено полимерной цепи содержит ионогенную группу, то полимер называют полиэлектролитом.

По характеру образуемых ионов полиэлектролиты делят на 3 группы:

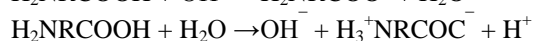
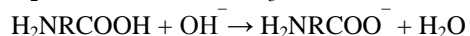
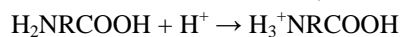


К кислотным относятся гуммиарабик, растворимый крахмал, агар-агар; к амфолитам – белки, к основным – синтетические полиэлектролиты. Наиболее полно изучены свойства растворов белков. Макромолекулы белков формируются из аминокислот $H_2NRCOOH$. При взаимодействии карбоксильных и аминогрупп образуются пептидные связи $-NH-CO-$, которые формируют полипептидные цепи белков:



В зависимости от pH раствора макроионы белков имеют положительный заряд в кислой среде (за счет групп $-NH_3^+$) или отрицательный заряд в щелочной (за счет групп $-COO^-$). Между этими состояниями белка существует состояние, при котором число ионизированных основных групп равно числу ионизированных кислотных групп. Это равнозарядное состояние называют **изоэлектрическим**, а значение pH, отвечающее этому состоянию – **изоэлектрической точкой (ИЭТ)**.

Ионизацию белка в кислой, щелочной средах и в ИЭТ можно представить уравнениями:



ИЭТ белков имеет значения pH от 1 (у пепсина) до 10,6 (у цитохрома C), но преимущественно ИЭТ белков соответствует $\text{pH} < 7$.

При значении pH, равном или близком к ИЭТ, разноименно заряженные группы $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{COO}^-$ могут притягиваться друг к другу и закручивать макромолекулу в клубок и даже в глобулу. При pH отличном от ИЭТ, подавляется диссоциация некоторых из функциональных групп: в кислой среде – карбоксильных, а в щелочной – аминогрупп. В результате остаются одноименно заряженные группы молекул, которые отталкиваются и поэтому молекула выпрямляется.

В ИЭТ свойства растворов белков изменяются. Свертывание макромолекул в клубки снижает вязкость раствора до минимального значения, хуже идет набухание, уменьшается растворимость, падает электрическая подвижность.

4. Свойства растворов ВМС:

Для растворов ВМС характерны три группы свойств:

1. Коллигативные свойства (диффузия, осмос).
2. Реологические свойства (вязкость и текучесть).
3. Способность к набуханию и студнеобразованию.

Первые две группы присущи истинным и коллоидным растворам, а третья – характерна только для растворов ВМС.

1. Осмос

Для истинных и коллоидных растворов осмотическое давление определяется теоретическими уравнениями Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT$$

c – концентрация раствора (моль/л).

Экспериментальные данные, полученные при измерении осмотического давления растворов ВМС (кривая 2), отличаются от теоретически рассчитанной по формуле Вант-Гоффа зависимости (кривая 1). Это объясняется относительной независимостью теплового движения отдельных частей молекул. Каждая макромолекула ведет себя как совокупность нескольких молекул меньшего размера. Это и проявляется в увеличении осмотического давления.



Для расчета осмотического давления растворов ВМС Геллер предложил

уравнение:

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

c – концентрация раствора (г/л);

M – молярная масса ВМС (г/моль);

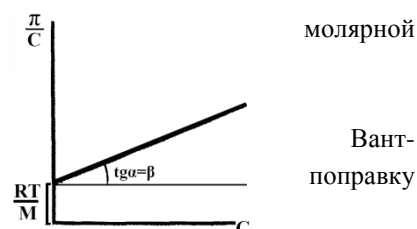
β – константа, характеризующая отклонение от закона Вант-Гоффа, учитывает гибкость и форму макромолекулы в растворе и зависит от природы растворителя и растворенного вещества, но не зависит от молярной массы растворенного вещества).

Увеличение кинетически активных частиц в растворе учитывается дополнительным слагаемым βc^2 . При небольших концентрациях полимера значение βc^2 мало и уравнение Геллера переходит в уравнение Вант-Гоффа.

Для определения молярной массы полимеров – неэлектролитов используется метод **осмометрии**, он является наиболее точным из всех методов по определению коллигативных свойств.

Измеряя осмотическое давление растворов различных концентраций и строя график зависимости π/c от c , находят значения массы полимера M и коэффициента β .

При измерении осмотического давления растворов ВМС-полиэлектролитов наблюдается неподчинение уравнениям Геллера и Гоффа, что связано с присутствием электролитов. Поэтому вводят



на мембранное равновесие, называемое равновесием Доннана.

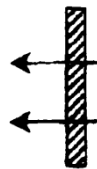
Мембранным равновесием Доннана называют равновесие, устанавливающееся в системе растворов, разделенных мембраной, непроницаемых хотя бы для одного вида присутствующих в системе ионов.

Гиббс предсказал, а Доннан установил экспериментально (1911 г), что малые и высокомолекулярные ионы распределяются неравномерно по обе стороны мембраны. Это явление называется эффектом Гиббса-Доннана.

Рассмотрим систему, в левой части от мембраны находится ВМС (R-Na), а в правой – NaCl.

При установлении равновесия в такой системе малые анионы Cl^- перемещаются преимущественно из правой части сосуда в левую. Поэтому для сохранения электронейтральности вместе с анионами Cl^- справа налево происходит перемещение избыточного числа катионов X. При достижении равновесия концентрация ионов в обеих частях сосуда принимает значения:

$\text{R}^- \text{Na}^+$
 $\text{C}(\text{Na}^+) = \text{C}_1$
 $\text{C}(\text{R}^-) = \text{C}_1$



$\text{Na}^+ \text{Cl}^-$
 $\text{C}(\text{Na}^+) = \text{C}_2$
 $\text{C}(\text{Cl}^-) = \text{C}_2$

$[\text{Na}^+] = \text{C}_1 + \text{X}$
 $[\text{Cl}^-] = \text{X}$
 $[\text{R}^-] = \text{C}_1$

$[\text{Na}^+] = \text{C}_2 - \text{X}$
 $[\text{Cl}^-] = \text{C}_2 - \text{X}$

В равновесии должно соблюдаться равенство электрохимических потенциалов частиц; для ионов Na^+ это равенство имеет вид:

$$\mu_+^* + zF\phi^* = \mu_+ = zF\phi \quad (\text{знак } * - \text{ для левой части от мембраны})$$

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+$$

Считая, что $\mu_+^{*0} = \mu_+^0, z_+ = -z_- = z$

$$\text{Для } \text{Na}^+: RT \ln a_+^* + zF\phi^* = RT \ln a_+ + zF\phi$$

$$\text{Для } \text{Cl}^-: RT \ln a_-^* - zF\phi^* = RT \ln a_- - zF\phi$$

$a_+^* a_-^* = a_+ a_-$ – условие мембранного равновесия Доннана.

Примем, что коэффициенты активности слева и справа равны:

$$\gamma_i^* = \gamma_i \rightarrow \text{C}_+^* \text{C}_-^* = \text{C}^2 \rightarrow (\text{C}_1 + \text{X})\text{X} = (\text{C}_2 - \text{X})^2$$

Изменение концентрации NaCl:

$$\text{X} = \frac{\text{C}_2^2}{\text{C}_1 + 2\text{C}_2}$$

Таким образом, из 2-го закона термодинамики следует, что низкомолекулярный электролит распределяется неравномерно по обе стороны мембраны.

Если концентрация низкомолекулярного электролита значительно больше концентрации полимера $\text{C}_2 \gg \text{C}_1$, то $\text{X} = \text{C}_2/2$. В этом случае наблюдается равномерное распределение малых ионов по обе стороны мембраны.

При $\text{C}_2 \ll \text{C}_1$ изменение $\text{X} \approx 0$, т.е. перенос низкомолекулярного электролита через мембрану очень мал.

Осмотическое давление в левой части складывается из осмотического давления, обусловленного присутствием ВМС, и низкомолекулярного соединения:

$$\pi_1 = \pi_{1(\text{ВМС})} + \pi_{1(\text{НМС})} - \pi_{2(\text{НМС})}$$

Часть осмотического давления крови (ВМС), создаваемая растворенными в ней белками (альбумин, глобулин), называется **онкотическим** давлением.

Эффект Гиббса - Доннана играет важную роль в жизнедеятельности животных и растений. Все биологические мембраны полунепроницаемы: в нормальных условиях проницаемы для неорганических солей и воды и непроницаемы для белков и полисахаридов. Этот эффект является одной из причин неравномерного распределения ионов вне и внутри клетки. Например, для KCl получается следующее соотношение концентраций:

$$\frac{\text{C}_{(\text{K}^+)}^*}{\text{C}_{(\text{K}^+)}} = \frac{\text{C}_{(\text{Cl}^-)}}{\text{C}_{(\text{Cl}^-)}} = 50$$

где C^* – концентрации ионов K^+ и Cl^- внутри клетки,

C – концентрации ионов K^+ и Cl^- вне клетки.

Теория Доннана помогает раскрыть механизмы, благодаря которым клетки могут существовать в средах, значительно отличающихся по содержанию электролитов и величине осмотического давления от содержимого клетки.

2. Вязкость растворов ВМС.

Вязкость (внутреннее трение) – мера сопротивления среды движению.

Различают ламинарное и турбулентное течение.

Ламинарным называют течение жидкости в виде параллельных слоев, не перемешивающихся между собой (течение спокойной равнинной реки).

Турбулентное течение – это бурное течение, сопровождающееся образованием завихрений, воронок и взаимным перемешиванием слоев жидкости (подобно горной реке).

Ламинарное течение характеризуется двумя основными законами:

а) **Закон Ньютона** – он определяет силу вязкого сопротивления жидкости F.

где η – коэффициент динамической вязкости, Па·с;

$\frac{dv}{dx}$ – градиент скорости течения, 1/с;

dv – разность скорости течения двух соседних слоев, м/с;

dx – расстояние между слоями, м; S – площадь контакта слоев, м²;

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

Физический смысл η – это сила сопротивления (трения) между слоями жидкости при площади соприкасающихся слоев жидкости, равной 1 м и градиенте скорости, равном 1.

Уравнение Ньютона можно записать в другом виде:

где F/S – сила, приложенная к единице площади S соприкасающихся движущихся слоев жидкости – давление (напряжение) сдвига P , Н/м².

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{dv}{dx} = P$$

Ньютоновскими или нормально вязкими называют жидкости, вязкость которых не зависит ни от приложенного давления, ни от градиента скорости:

б) **Закон Пуазейля** – определяет объем жидкости, протекающей через трубку. Уравнение закона показывает, что для нормально вязкой жидкости скорость истечения из капилляра пропорциональна напряжению сдвига.

$$\eta = \frac{P}{\frac{dv}{dx}} = \text{const}$$

r – радиус трубки, м;

l – длина трубки, м;

P – внешнее давление, под которым жидкость или продавливается через капилляр, Па;

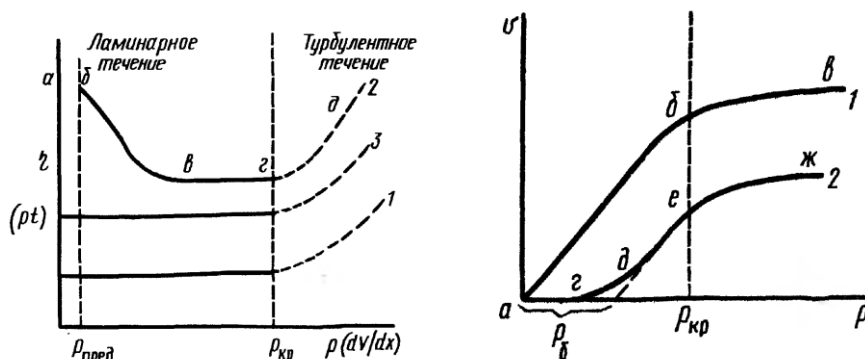
τ – время истечения жидкости, с;

l – длина трубки, м;

$$\frac{v}{\tau} = K \frac{P}{\eta}$$

$$v = \frac{\pi r^2}{8l} \cdot \frac{P \tau}{\eta} = K \frac{P \tau}{\eta}$$

Растворы ВМС отличаются высокой вязкостью, они не подчиняются законам Ньютона и Пуазейля:



Зависимость вязкости от напряжения сдвига. 1 – ньютоновская жидкость; 2 – неньютоновская жидкость; 3 – дисперсная система, подчиняющаяся закону Эйнштейна.

Зависимость скорости течения от приложенного давления для ньютоновской (1) и неньютоновской

Отклонения от законов Ньютона и Пуазейля могут быть вызваны следующими причинами:

1. агрегирования частиц ВМС и легкоразрушаемых структур.
2. изменение формы и макромолекул при
3. деформация клубков макромолекул полимера.

Многие anomalно вязкие системы подчиняются **закону Бингама**:

$$P = P_B + \eta \frac{dv}{dx}$$

P – приложенное давление (напряжение сдвига), Н/м²;

P_B – предельное напряжение сдвига по Бингаму, Н/м²;

η – вязкость жидкости, Па·с;

$\frac{dv}{dx}$ – градиент скорости течения, 1/с;

Уравнение Бингама является приближенным, т.к. P_B , характеризующая степень структурообразования в системе не имеет четкого физического смысла. Определение P_B производят графическим методом, экстраполируя линейный участок dv/dx до пересечения с осью давлений. Отрезок оси от начала координат до точки пересечения равен P_B . Если $P_B = 0$, то кривая пройдет через начало координат и уравнение превратится в уравнение Ньютона. Величина P_B является одной из реологических характеристик пластичных систем, к которым относятся различные пасты, мази, кремы.

С увеличением концентрации вязкость растворов ВМС резко возрастает. Увеличение вязкости с

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

изменением концентрации при растворении полимера характеризуют **удельной вязкостью**.

η – вязкость раствора полимера;

η_0 – вязкость чистого растворителя.

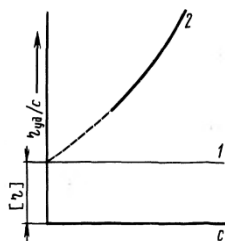
Штаудингером установлена зависимость удельной вязкости от молекулярной массы полимера:

$\eta_{уд} = KMC$

где C – массовая доля вещества в растворе;

M – молекулярная масса полимера.

K – константа, характеризующая полимергомологический ряд, к которому



Реологические кривые для систем различных типов: 1 – ньютоновская жидкость; 2 – неньютоновская псевдопластическая жидкость; 3 – неньютоновская дилатантная жидкость; 4 – псевдопластическая твердообразная

структурообразование – процесс образования пространственных

ориентации в потоке частиц удлиненной при увеличении градиента скорости.

относится исследуемое ВМС, ее находят экспериментально (например, криометрическим методом);

Уравнение Штаудингера можно представить в виде:

$$\eta_{прив} = \eta_{уд} / C = KM$$

$\eta_{прив}$ – приведенная вязкость раствора.

Из уравнения следует, что отношение удельной вязкости к концентрации раствора не зависит от концентрации раствора полимера и пропорционально его молекулярной массе.

Однако у большинства полимеров $\eta_{\text{прив}}$ возрастает с увеличением концентрации в результате взаимодействия макромолекул.

Зависимость является линейной только в области небольших концентраций. Обычно определяют $\eta_{\text{прив}}$ для нескольких концентраций и полученную кривую экстраполируют к нулевой концентрации. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает величину, называемую характеристической вязкостью

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} [\eta_{\text{уд}}/c]$$

В уравнение для расчета молекулярной массы подставляют $[\eta]$ вместо $\eta_{\text{прив}}$

Во многих случаях постоянная K зависит от молекулярной массы полимера, уменьшаясь с ростом длины макромолекул. Это объясняется увеличением гибкости у более длинных молекул и изменением их поведения в потоке.

С учетом взаимодействия макромолекул и изменения K с длиной молекулы в настоящее время для определения M используется уравнение Марка-Куна-Хаувинка:

K , α – постоянные для данного гомологического ряда и растворителя.

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

α – характеризует форму макромолекул в растворе и связана с гибкостью цепей ($\alpha = 0,5 - 1,0$).

3. Набухание и растворение ВМС

ВМС могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы (дисперсии). Характер раствора зависит от сродства ВМС к растворителю.

В растворителях, полярность которых соответствует полярности ВМС, происходит истинное растворение с образованием молекулярных растворов (агар-агар и желатин в воде). При несоответствии полярности растворителя и ВМС образуются золи и дисперсии.

Процессу растворения полимеров часто предшествует процесс набухания. **Набуханием** называется процесс проникновения растворителя в полимерное вещество, сопровождаемый увеличением объема и массы образца.

Причиной набухания является резкое различие в подвижностях молекул растворителя и макромолекул ВМС.

Количественно набухание измеряется степенью набухания:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{V - V_0}{V_0}$$

где m_0 , V_0 – начальные масса и объем образца полимера;
 m , V – масса и объем набухшего образца.
 α_m точнее, чем α_v , т.к. не надо учитывать контракцию раствора.

Набухание может быть **неограниченным** и **ограниченным**.

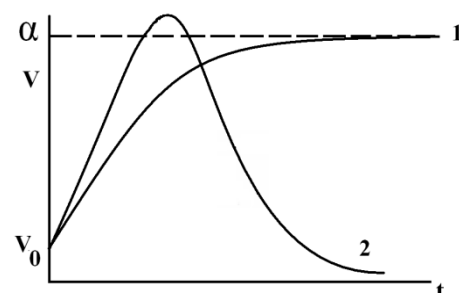
Кинетические кривые набухания:

1 – ограниченное набухание;

2 – неограниченное набухание

Неограниченное набухание заканчивается растворением.

При ограниченном набухании макромолекулы поглощают жидкость, но в ней не растворяются, в результате степень набухания достигает максимального значения α_∞ и в дальнейшем не увеличивается. Ограниченное набухание приводит к образованию студня.



Термодинамика набухания и растворения

При набухании молекулы НМС, обладая значительно большей подвижностью по сравнению с ВМС, проникают внутрь полимерного материала, раздвигая цепи и увеличивая объем образца. Переход молекул НМС внутрь полимера возможен, если выполняется неравенство:

$$\mu_0(\text{H}_2\text{O}) > \mu_1(\text{H}_2\text{O}),$$

где $\mu_0(\text{H}_2\text{O})$ – химический потенциал чистой воды;

$\mu_n(\text{H}_2\text{O})$ – химический потенциал воды в полимере.

Набухание – процесс самопроизвольный, поэтому:

$$\Delta G_{\text{наб}} > n(\mu_0 - \mu_n) < 0$$

n – количество воды, перешедшей в полимер, моль.

Процесс набухания включает 2 стадии:

1. Проникновение растворителя в полимер. При этом выделяется теплота ($\Delta H_{\text{наб}} < 0$) вследствие сольватации молекул и наблюдается контракция системы. Энтропия изменяется незначительно ($\Delta S = 0$), изменение энергии Гиббса определяется энтальпийным фактором:

$$\Delta G \approx \Delta H_{\text{наб}} < 0$$

Степень набухания при этом мала. Зависимость ΔH от α выражается эмпирической формулой:

$$\Delta H = \frac{a\alpha}{b + a}, \text{ а и b – константы}$$

2. Вторая стадия представляет собой начальный этап распределения макромолекулы по всему объему растворителя, она характеризуется возрастанием энтропии системы ($\Delta S > 0$) вследствие разрыхления полимерной сетки и частичного освобождения полимерных молекул при растворении. Энтальпия при этом меняется незначительно и изменение энергии Гиббса определяется энтропийным фактором:

$$\Delta G = -T\Delta S < 0$$

Вторая стадия почти не сопровождается контракцией, но характеризуется увеличением α и объема набухающего полимера.

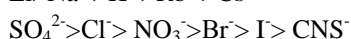
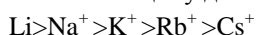
5. Факторы устойчивости растворов ВМС:

Растворы ВМС устойчивы и самопроизвольно не осаждаются. Коагуляции гидратированных ВМС мешает **водная оболочка** и **электрический заряд**, обусловленный диссоциацией ионогенных групп, а также адсорбцией ионов электролитов из раствора на поверхности частиц.

Можно выделить 3 основных вида нарушения устойчивости растворов ВМС: **высаливание**, **коацервация**, **застуднение**.

1. Введение электролита или нерастворителя (жидкость, плохо растворяющая данный полимер) ухудшает растворимость ВМС. Под влиянием электролитов и нерастворителей происходит процесс выделения ВМС из раствора, называемый **высаливанием**. В основе высаливания лежит процесс **дегидратации**. Ионы введенного электролита и молекулы нерастворителя «отнимают» большую часть растворителя от макромолекул полимера. Концентрация электролита, при которой наступает быстрое осаждение полимера, называется **порогом высаливания ВМС**.

Высаливающее действие ионов изменяется в соответствии с их степенью гидратации. По высаливающему действию ионы можно расположить в ряды:



Внешне процесс высаливания сходен с коагуляцией, однако если для коагуляции золь требуются малые количества электролита и процесс коагуляции необратим, то для разрушения ВМС требуется большая концентрация электролита, при этом протекает обратимый процесс.

Высаливание ВМС имеет большое практическое значение. Его применяют для фракционирования белков, полисахаридов и других веществ.

2. При нарушении устойчивости раствора ВМС возможно образование **коацервата** – новой жидкой фазы, обогащенной полимером. Коацерват может находиться в истинном растворе в виде капель или образовывать сплошной слой (расслаивание). Коацервации способствует увеличение концентрации раствора, понижение температуры, изменение pH среды, введение низкомолекулярных электролитов.

Коацервацию используют при микрокапсулировании лекарств. Для этого лекарственное вещество диспергируют в растворе полимера, а затем, изменяя температуру или pH среды, испаряя часть растворителя или вводя высаливатель, выделяют из раствора фазу, обогащенную полимером. Мелкие капли этой фазы отлагаются на поверхности капсулируемых частиц, образуя сплошную оболочку. Микрокапсулирование лекарств обеспечивает устойчивость, пролонгирует действие, маскирует неприятный вкус лекарств.

3. Одной из форм существования коллоидов и полимеров является студнеобразное состояние, промежуточное между жидким и твердым состоянием. Из золь коллоидных растворов при застудневании образуются гели, а студни образуются в результате ограниченного набухания ВМС или частичного испарения растворителя.



На процесс застудневания оказывают влияние:

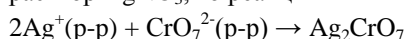
- концентрация растворов (с увеличением концентрации растворов застудневание ускоряется);
- форма частиц или молекул (линейные макромолекулы застудневают легче, чем клубковые);
- температура (с понижением температуры застудневание облегчается);
- действие электролитов и ПАВ (небольшие концентрации электролитов способствуют ускорению застудневания);
- высокие концентрации ПАВ препятствуют застудневанию);
- время (от нескольких минут до недель).

Образование студней из растворов ВМС происходит в результате взаимодействия между макромолекулами, которые неоднородны и имеют лиофильные и лиофобные участки. У гидрофильных групп макромолекул ($-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{OON}$) образуются гидратные слои. Эти слои экранируют отдельные участки макромолекул.

Гидрофобные группы ($-\text{CH}_3$) боковых звеньев белков не способны формировать подобные слои. Наличие свободных, незамещенных сольватной (гидратной) оболочкой участков макромолекул при определенных условиях (например, при росте концентрации) приводит к возникновению взаимодействия между этими участками. В результате образуется каркас из макромолекул ВМС, а раствор переходит в студень.

Для эластичных гелей и студней характерно явление **синерезиса**, т.е. самопроизвольное выделение жидкости. Этот процесс сопровождается уплотнением пространственной структурной сетки вследствие того образования дополнительных контактов между частицами или макромолекулами. При этом объем студня или геля уменьшается, но сохраняется его первоначальная форма. Синерезис – необратимый процесс, свидетельствующий о старении студня или геля.

В студнях, как и в растворах, могут протекать химические реакции. Скорость диффузии ионов и молекул в студнях зависит от концентрации студня. В 1886 г. Р. Лизеганг наблюдал образование осадка $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в студне желатина, пропитанного раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Если в центр пластины желатина ввести раствор AgNO_3 , то реакция



будет протекать не только в месте введения раствора, а по всей пластине. При этом наблюдается чередование полос: красноватые кольца $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и неокрашенные кольца студня. По мере удаления от места введения реагента растет ширина неокрашенных колец, а интенсивность окраски уменьшается. Наблюдается **периодическая реакция**. Периодические реакции лежат в основе многих биологических процессов: генерации нервных импульсов, мышечного сокращения, генерации биоритмов, образовании почечных и других камней.

Отличительной особенностью студней от гелей является отсутствие у студней явления **тиксотропии**.

Тиксотропия – это способность восстанавливать свою структуру во времени после ее механического разрушения.