

## Лекція 8. Колоїдні розчини і фізико-хімія розчинів біополімерів

### План

1. Класифікація дисперсних систем, їх властивості
2. Методи очищення колоїдних систем
3. Властивості колоїдних систем
4. Будова колоїдних частинок
5. Стійкість та коагуляція дисперсних систем
6. Властивості розчинів біополімерів. Ізоелектрична точка білка
7. Характеристика розчинів високомолекулярних сполук
8. Драглювання розчинів високомолекулярних сполук
9. Набухання полімерів та розчинення полімерів
10. В'язкість розчинів полімерів і осмотичний тиск

### 1. Класифікація дисперсних систем, їх властивості

Хімічна взаємодія під час гомогенних реакцій відбувається при зіткненні частинок у всьому об'єму реакційного середовища, а під час гетерогенних – на поверхні поділу фаз при контакті реагуючих речовин, причому швидкість реакції є тим більшою, чим сильніше розвинена поверхня. З цих позицій особливо важливими є дисперсні системи, які характеризуються великою питомою поверхнею.

Дисперсна система – це суміш, що складається як мінімум з двох речовин, які хімічно не взаємодіють одна з одною і відрізняються практично повною взаємною нерозчинністю. Наприклад, неможливо одержати дисперсну систему при змішуванні натрій хлориду чи цукру з водою. Але при змішуванні цих сполук з гасом або бенzenом, в яких вони майже нерозчинні, дисперсна система утворюється. Отже, дисперсна система містить щонайменше два компоненти, тому розрізняють два поняття: дисперсна фаза і дисперсійне середовище.

**Дисперсною** називається система, в якій дуже подрібнені частинки однієї речовини рівномірно розподілені в об'ємі іншої.

**Дисперсна фаза** – це диспергована речовина, тобто та частина дисперсної системи, яка рівномірно розподілена в об'ємі іншої речовини.

**Дисперсійним** називається середовище, в якому рівномірно розподілені, частинки дисперсної фази. Ознакою дисперсійного середовища є його безперервність.

Дисперсну фазу можна відділити від дисперсійного середовища фізичним способом (центрифугуванням, сепаруванням, відстоюванням тощо)

Дисперсні системи класифікують за різними ознаками: ступенем дисперсності, агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища, інтенсивності взаємодії між ними, фізичним станом.

**I. Класифікація за ступенем дисперсності.** Залежно від розмірів частинок дисперсної фази дисперсні системи умовно поділяються на три групи (рис. 8.2).

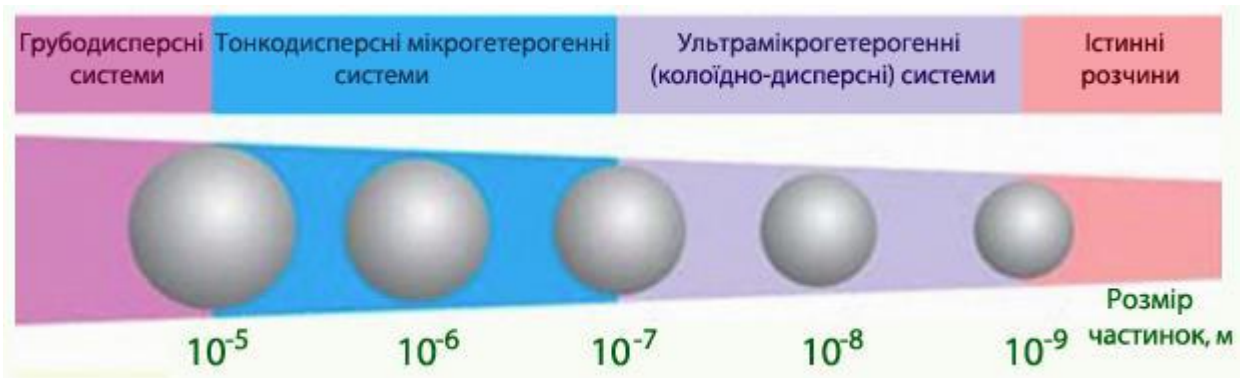


Рисунок 8.2 – Класифікація дисперсних систем за розміром частинок (для порівняння наведені розміри частинок в істинних розчинах)

**Грубодисперсні, або мікрогетерогенні дисперсні системи**, в яких розмір частинок перебільшує 1-10 мкм ( $10^{-6}$ - $10^{-5}$  м). Ця група дисперсних систем характеризується певними ознаками: частинки дисперсної фази осідають (або спливають) у полі гравітаційних сил, не проходять крізь паперові фільтри (рис. 8.3); їх можна роздивитися у звичайному мікроскопі. До них належать суспензії, емульсії, пил, піна тощо.

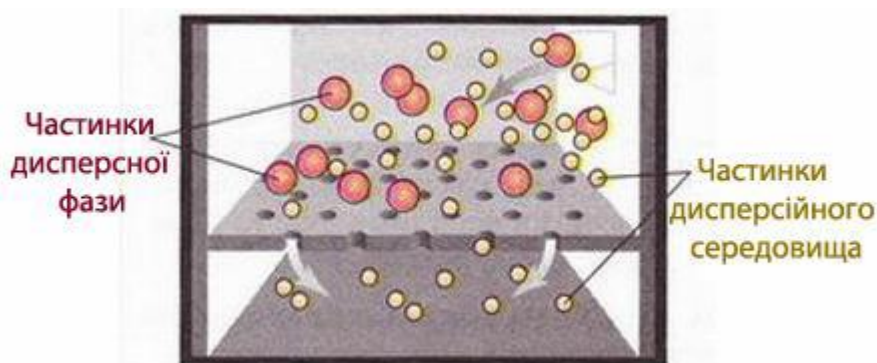


Рисунок 8.3 – Розділення грубодисперсної системи фільтруванням: значно крупніші частинки дисперсної фази не проходять крізь пори паперового фільтру на відміну від дрібних частинок дисперсійного середовища

**Суспензія** – це дисперсна система, в якій дисперсною фазою є тверда речовина, а дисперсійним середовищем – рідина.

Прикладом суспензії може бути система, що утворюється при збовтуванні глини чи крейди у воді, барви, пасти.

**Емульсія** – це дисперсна система, в якій рідка дисперсна фаза рівномірно розподілена в об'ємі рідкого дисперсійного середовища, тобто емульсія складається з двох взаємно нерозчинних рідин.

До емульсій належить, приміром, молоко (в ньому дисперсною фазою виступають краплини жиру, а дисперсійним середовищем – вода), маргарин, морозиво, майонез, вершки (рис. 8.4).

При відстоюванні суспензії та емульсії розділяються (розшаровуються) на складові частини: дисперсну фазу і дисперсійне середовище. Так, якщо збовтати бензен з водою, то утворюється емульсія, яка через деякий час розділяється на два шари: верхній бензеновий і нижній водний (рис. 8.5). Для запобігання розшаруванню емульсій в них додають емульгатори – речовини, що надають емульсіям агрегатну стабільність.

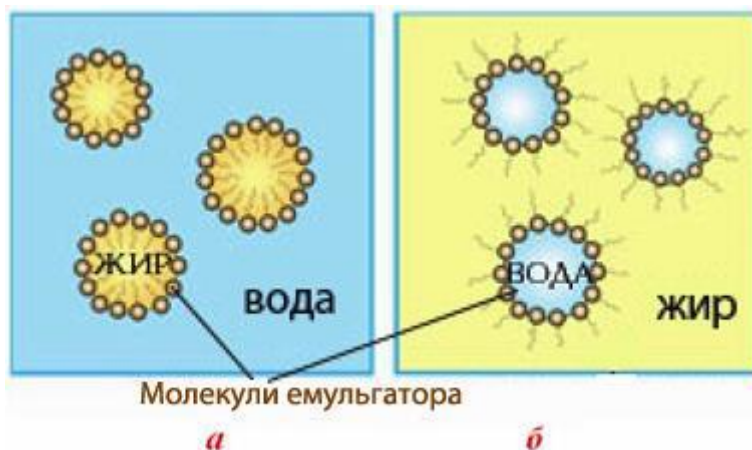


Рисунок 8.4 – Структура емульсій: а) дисперсна система, що містить рідку дисперсну фазу (жир) і рідке дисперсійне середовище (вода); б) дисперсна система, в якій дисперсною фазою є вода, а дисперсійним середовищем – рідкий жир (або рідка олія)

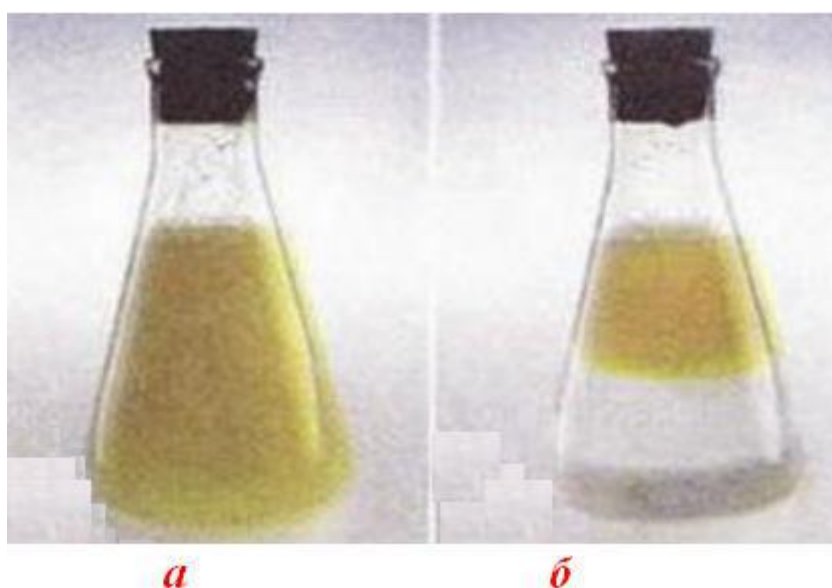


Рисунок 8.5 – Емульсії: а) дисперсна система, що складається з рідкої дисперсної фази (олія) і рідкого дисперсійного середовища (води); б) розшарування емульсії на складові частини

**Піна** – комірчаста грубодисперсна система, в якій дисперсною фазою є сукупність бульбашок газу (чи пари), а дисперсійним середовищем – рідина.

У пінах загальний об'єм газу, що міститься у бульбашках, може у сотні разів перебільшувати об'єм рідкого дисперсійного середовища, який знаходиться у прошарках між бульбашками газу.

**Мікрогетерогенні** (або **тонкодисперсні**) проміжні системи з розміром частинок  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  м. До них належать тонкі зависі, дими, поруваті тверді тіла.

**Ультрамікрогетерогенні** (або **колоїдно-дисперсні**) системи, в яких частинки розміром 1–100 нм ( $10^{-9}$ – $10^{-7}$  м) складаються з  $10^3$ – $10^9$  атомів і між ними та розчинником виникає поверхня поділу. Колоїдні розчини характеризуються гранично-високодисперсним станом, їх звичайно називають *золями*, або часто *ліозолями*, щоб підкреслити, що дисперсійним середовищем є рідина (*ліос* – рідкий). Якщо дисперсійним середовищем є вода, такі золі називають *гідрозолями*, а якщо органічна рідина — *органозолями*.

Для більшості колоїдних розчинів притаманні такі ознаки:



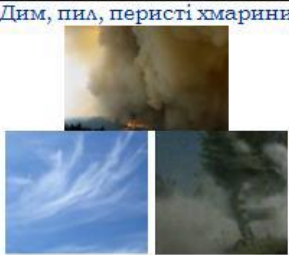
- невелика швидкість дифузії та відсутність здатності проходити через напівпроникні мембрани; частинки дисперсної фази (колоїдні частинки) можна роздивитися лише за допомогою ультрамікроскопа чи електронного мікроскопа;

- розсіювання променів світла колоїдними частинками, внаслідок чого в ультрамікроскопі вони мають вигляд світних цяток, що перебувають у безперервному хаотичному русі – ефект Тиндаля;
- присутність стабілізаторів (йонів електролітів), які утворюють на поверхні поділу фаз йонний шар або сольватну оболонку, що забезпечує існування частинок у суспендованому стані;
- дисперсна фаза має малу розчинність у дисперсійному середовищі.


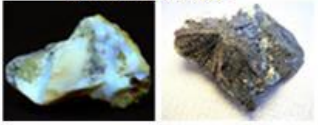
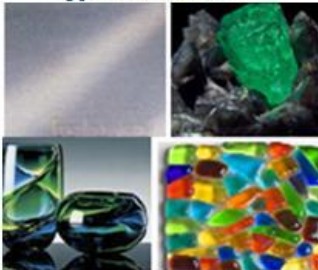
В якості прикладів колоїдних систем можна навести крохмаль, білки, полімери, каучук, мила, гідроксиди Алюмінію та Феруму.

**Класифікація дисперсних систем за співвідношенням агрегатних станів дисперсної фази і дисперсійного середовища** запропонована Оствальдом (табл. 8.1–8.2). Відповідно до цієї класифікації при умовному запису дисперсних систем спочатку зазначають агрегатний стан дисперсної фази за допомогою букв: Г (газ), Р (рідина) чи Т (тверда фаза), а потім після тире (чи через косу риску) – агрегатний стан дисперсійного середовища.

Таблиця 8.1 – Класифікація дисперсних систем з газовим дисперсійним середовищем

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Позначення дисперсної системи (фаза/середовище)	Назва дисперсної системи	Приклади
Г	Г	Г / Г	Аерозолі	Атмосфера Землі 
Р		Р / Г		Туман, шаруваті хмарини 
Т		Т / Г		Дим, пил, перисті хмарини 

Таблиця 8.2 – Класифікація дисперсних систем з твердим дисперсійним середовищем

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Позначення дисперсної системи (фаза/середовище)	Назва дисперсної системи	Приклади
Г	Т	Г / Т	Тверді піни	Тверді піни (лава, пемзи, пінопласти), пінобетон, активоване вугілля, порувата гума, хліб, сир 
Р		Р / Г	Тверді емульсії	Гелі, желатин, опал, мінерали з рідкими вклученнями 
Т		Т / Т	Тверді золі	Сплави, мінерали, граніти, вітражне і рубінове скло 

**III. Класифікація дисперсних систем залежно від інтенсивності міжмолекулярної взаємодії** (Г. Фрейдліх). Такий поділ застосовується виключно для систем з рідким дисперсійним середовищем і поділяє дисперсні системи на дві групи – **ліофільні** та **ліофобні** (від грецьких слів *ліо* – розчиняю, *філ* – любити, *фоб* – боятися). У випадку водного дисперсійного середовища дисперсні системи називаються **гідрофільними** і **гідрофобними**. Ліофільні та ліофобні системи відрізняються одна від одної за величиною поверхневого натягу на межі поділу фаз і за термодинамічною стійкістю – здатністю зберігати з часом свою структуру, тобто рівень дисперсності та рівномірність розподілу частинок дисперсної фази у дисперсійному середовищі.

**Ліофільні системи.** Їх відмінною рисою є сильно розвинена поверхня дисперсної фази та досить інтенсивна її взаємодія з молекулами рідкого дисперсійного середовища, яка виявляється у притяганні частинками дисперсної фази молекул рідини, внаслідок чого утворюються сольвати. Ліофільні системи характеризуються термодинамічною стійкістю і невеликим поверхневим натягом: нанесена на їх поверхню краплина рідини розтікається, утворюючи тонку плівку. Ліофільні частинки легко змочуються рідким дисперсійним середовищем і за певних умов навіть здатні розчинятися в ньому. Наприклад, гідрофільні крохмаль і желатин спочатку змочуються водою і набухають в ній, а потім утворюють розчин (драглі, кисіль, крохмальний клей); альбуміни, у тому числі й яєчний білок, теж розчиняється у воді, а натуральний каучук – у бензині (гумовий клей). Крім названих, до ліофільних дисперсних систем належать розчини колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР) і високомолекулярних сполук (ВМС). Серед них найважливішими у практичному відношенні є ПАР (мила, деякі органічні пігменти і барвники, водні дисперсії бентонітових глин), які можуть



перебувати як у молекулярно-розчиненому стані, так і у вигляді агрегатів (міцел), що містять десятки, сотні та більше молекул.

**Ліофобні системи.** Для яких характерна дуже слабка взаємодія дисперсної фази з дисперсійним середовищем і термодинамічна нестійкість. Частинки дисперсної фази не розчиняються, не змочуються і не набухають у рідкому дисперсійному середовищі, а відштовхують його: нанесена на їх поверхню краплина рідини не розтікається, а утворює лінзу або сплющену кулю (рис. 8.8). У ліофобних системах взаємодія між молекулами різних фаз набагато слабкіша, ніж у ліофільних системах; міжфазовий поверхневий натяг – більший, внаслідок чого система виявляє тенденцію до *коагуляції* – самочинного укрупнення частинок. Типовими ліофобними колоїдами є гідро- і органозолі металів, оксидів, сульфідів, латекси.

**IV. Класифікація дисперсних систем за фізичним станом** (П. Ребіндер). Згідно з цією класифікацією дисперсна система позначається за допомогою дробу, в якому дисперсна фаза записується у числівнику, а дисперсійне середовище – у знаменнику. Наприклад: запис  $T1/P2$  означає дисперсну систему з твердою фазою (індекс 1) і рідким дисперсійним середовищем (індекс 2). Класифікація за Ребіндером поділяє дисперсні системи на два класи:

**Вільнодисперсні системи** – золі, в яких дисперсна фаза не утворює суцільних жорстких структур (сіток, ферм чи каркасів) і має текучість; частинки дисперсної фази не контактують одна з одною, а неупорядковано рухаються і вільно переміщуються під дією сили тяжіння. До них належать аерозолі, ліозолі, розведені суспензії та емульсії. Наводимо приклади вільнодисперсних систем:

- дисперсні системи у газах з колоїдною дисперсністю ( $T1/G2$  – пил у верхніх шарах атмосфери, аерозолі), з грубою дисперсністю ( $T1/G2$  – дими і  $P1/G2$  – тумани);
- дисперсні системи у рідинах з колоїдною дисперсністю ( $T1/P2$  – ліозолі, дисперсні барвники, латекси синтетичних полімерів), з грубою дисперсністю ( $T1/P2$  – суспензії;  $J1/J2$  – рідкі емульсії;  $G1/P2$  – газові емульсії);
- дисперсні системи у твердих тілах:  $T1/T2$  – тверді золі, наприклад, золь жовтого металу у склі, пігментовані волокна, наповнені полімери.

**Зв'язанодисперсні (або суцільні) системи.** У суцільних системах частинки дисперсної фази утворюють жорсткі просторові структури, за рахунок чого вони виявляють опір до деформації зсуву. Зв'язанодисперсні системи є твердоподібними; вони виникають при контакті частинок дисперсної фази, внаслідок якого утворюються структури у вигляді каркасу чи сітки, що обмежують текучість дисперсної системи и надають їй здатність зберігати форму. Подібні структуровані колоїдні системи називають *гелями*. Приклади зв'язанодисперсних систем:

- дисперсні системи з рідкою поверхнею поділу фаз ( $G1/P2$  – піни;  $P1/P2$  – піноподібні емульсії);
- дисперсні системи з твердою поверхнею поділу фаз ( $G1/T2$  – поруваті тіла, натуральні волокна, пемза, губка, деревинне вугілля;  $P1/T2$  – волога у граніті;  $T1/T2$  – взаємопроникні сітки полімерів).

#### Методи очистки колоїдних розчинів.

Очистка колоїдних розчинів необхідна для усунення надлишку іонів, сторонніх домішок, присутність яких зменшує їх стабільність.

**Діаліз** - полягає в вилученні низькомолекулярних домішок шляхом дифузії крізь напівпроникну мембрану. Для цього колоїдний розчин вводять в мішечок з такої мембрани (наприклад з целофану) і занурюють у дистильовану воду. Молекули або іони з розміром меншим, ніж пори мембрани, будуть переходити з розчину у воду. Для прискорення діалізу можна створити електричне поле (електродіаліз), що прискорює перехід іонів.

Принципи діалізу використовують в апараті “штучна нирка”, де потік крові пропускають крізь штучні напівпроникні мембрани. З одного боку мембрани циркулює компенсаційна рідина, наприклад – фізіологічний розчин, а з іншого боку - кров пацієнта. В результаті в компенсаційну рідину переходять надлишкові кількості метаболітів і токсинів, які накопичуються при захворюваннях нирок.

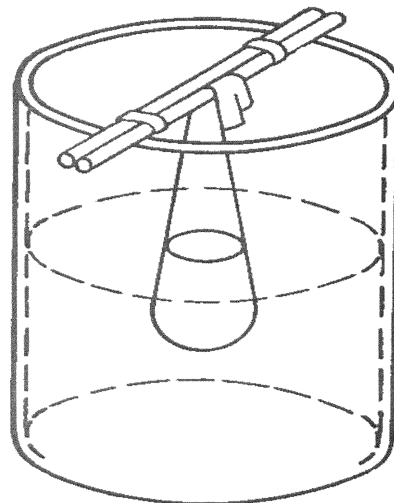


Рисунок 4.1 - Найпростіший діалізатор.

**Ультрафільтрація.** Проводять фільтрування колоїдного розчину через напівпроникну мембрану при підвищеному тискові. При цьому колоїдні частки затримуються мембраною, а домішки покидають колоїдний розчин.

**Ультрацентрифугування** – процес сепарації частинок в залежності від їх розмірів та маси під дією прискорення, яке створюється центрифугами, що дають до 100 тисяч обертів на хв. Таким способом вдається не лише виділити частинки з певним розміром, але розділити субклітинні фракції. Для осадження ядер клітин потрібно створювати прискорення 600 g, мітохондрій – 8000 - 12000 g, ендоплазматичного ретикулуму – 100000 g.

### 3. Властивості колоїдних систем.

**Броунівський рух** був відкритий ботаніком Р. Броуном у 1828 році при спостереженні руху пилку квітів, суспендованого у воді. Хаотичний рух притаманний і колоїдним розчинам. Колоїдні частки при зіткненні з молекулами розчинника, набувають кінетичного руху (частинки можуть змінювати положення до 10<sup>20</sup> в секунду).

**Дифузія** – процес самодовільного вирівнювання концентрації диспергованої речовини під впливом теплового руху частинок розчинника. Дифузія в колоїдних розчинах йде повільніше, ніж у справжніх розчинах. Якщо в істинних розчинах дифузія частинок на відстань 1 см йде години, то в колоїдних розчинах - дні й тижні. За коефіцієнтом дифузії можна оцінити розмір колоїдних частинок, за рівнянням Ейнштейна:

$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot N_A \cdot \eta}$$

де D – коефіцієнт дифузії; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; N<sub>A</sub> – стала Авогадро; r – діаметр частинок; η - в'язкість середовища;

**Осмотичний тиск.** Явище характерне для систем з напівпроникними мембранами. Колоїдні розчини, які мають частинки великого розміру створюють менший осмотичний тиск, ніж іонні чи молекулярні розчини. Величину осмотичного тиску (P) визначають за відомим рівнянням (P = C · R · T).

**Седиментація** це осадження частинок під дією сили земного тяжіння. Цей процес є протилежним дифузії і приводить до утворення градієнту концентрації, тоді як дифузія веде

до вирівнювання концентрації. Між седиментацією та дифузією з часом встановлюється рівновага, при цьому маленькі частинки, котрі краще дифундують, розміщуються переважно у верхніх шарах розчину, а більш великі частинки переважно в нижніх шарах розчину. Явище седиментації для фракціонування речовин, клітинних органел, визначення молекулярної маси біополімерів методом центрифугування.

**В'язкість** – це внутрішнє тертя між шарами розчину, які переміщуються відносно один до одного. Величина зворотна в'язкості є **текучістю** середовища. Колоїдні розчини мають більшу, ніж у істинних розчинів, що обумовлено більшим розміром частинок

### Оптичні властивості колоїдних розчинів.

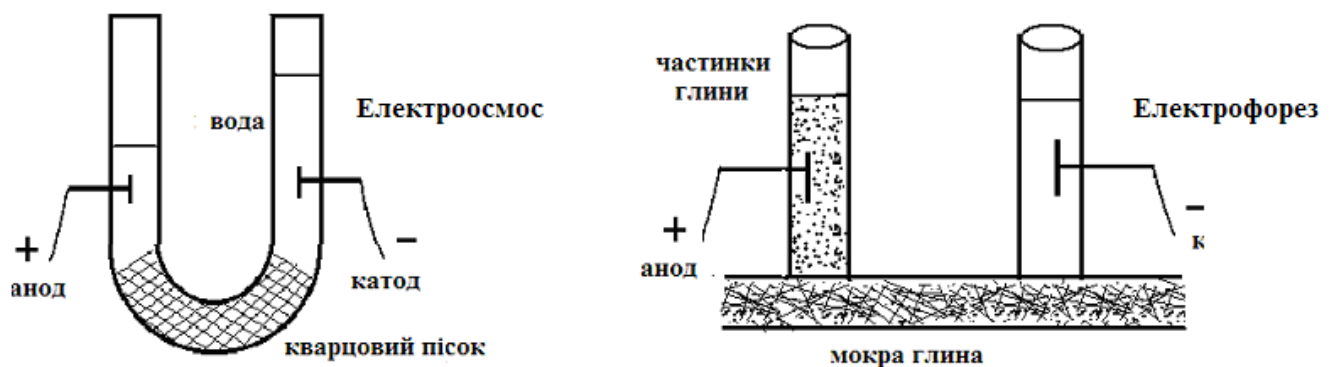
Проходження світла через колоїдну систему викликає три оптичних ефекту: поглинання, відбиття та розсіювання променів. Так, поглинання властиво всім системам, тоді як відбивання більше характерно для грубодисперсних систем (емульсій та суспензій), де розмір частинок значно більший, ніж довжина хвилі опромінювання. Але на відміну від молекулярних та іонних розчинів, які оптично є однорідними, оскільки не мають поверхні поділу фаз, колоїдні розчини розсіюють світло. Це проявляється явищем опалесценції колоїдних розчинів, у вигляді матового світіння блакитного відтінку при освітленні боковим світлом. Крім того, при пропусканні паралельного пучка світла через колоїдний розчин спостерігається конус розсіяного світла – **ефект Тіндаля**. За здатністю розсіювати світло можливо визначати концентрацію колоїдних частинок в розчині. Цей метод отримав назву **нефелометрії**.

### Електрокінетичні властивості колоїдних розчинів.

Відомо 4 електрокінетичних явища, які вперше спостерігав відомий лікар Ф.Ф. Рейс у 1809 р.:

**Електроосмос** – явище пересування дисперсного середовища (тобто розчинника) відносно нерухомої дисперсної фази, яке можна спостерігати при проходженні електричного струму крізь U-подібну скляну трубку, заповнена кварцовим піском та водою. В катодній частині трубки спостерігається підняття рівня води (Рис.1).

**Електрофорез** – явище пересування колоїдних частинок відносно дисперсного середовища (розчинника), під впливом постійного електричного струму. Так, при проходженні електричного струму крізь пристрій з двох скляних трубок, встановлених у зволожену глину від поверхні відриваються негативно заряджені частинки глини, які переміщуються до аноду (рис. 1). Метод електрофорезу знайшов широке використання в медицині для розділення різних білків, нуклеїнових кислот і навіть клітин. Існують багато його варіантів: вільний електрофорез, електрофорез на папері, на агаровому гелі, поліакриламідному гелі та інші.



**Вільний електрофорез**, запропонував Арне Тізеліус, який розділив білки сироватки крові (Нобелівська премія). Принцип методу полягає в тому, що суміш білків поміщають в кювети з буферним розчином, який контактує з електродами. Під дією постійного електричного струму білки починають рухатись. Найшвидше рухались альбуміни, другими альфа-1-



глобуліни, третіми альфа-2-глобуліни, четвертими бета-глобуліни та п'ятими гама-глобуліни. Цей метод технічно є складним і потребує спеціальної оптичної системи для спостереження за рухом білків. Набагато простішим є **електрофорез на папері**. Смужку фільтрувального паперу змочують буферним розчином, на один з кінців смужки наносять суміш білків, а до обох кінців відповідно катод та анод від джерела постійного струму. Оскільки різні білки мають різний заряд то вони з різною швидкістю рухаються в електричному полі, завдяки чому і відбувається їх розділення.

Великим досягненням став **електрофорез в гелях** (агаровому, поліакриламідному та інших). Гелі являють собою сітчасті структури і є молекулярними ситами. В залежності від розміру пор в гелях одні білки можуть проходити через нього, інші затримуються на довший час. Тому за таких умов забезпечується сепарація молекул не лише за величиною їх заряду, але і за їх розміром. Електрофорез в агаровому гелі став головним методом в аналізі структури ДНК та РНК і використовується при проведенні полімеразної ланцюгової реакції, за якою можна виявляти віруси, генетичні мутації, встановлювати батьківство.

**Потенціал протікання** – поява електричного потенціалу при протіканні розчинника відносно нерухомої дисперсної фази.

**Потенціал седиментації** – виникнення різниці потенціалу між електродами, які встановлені на різній висоті циліндра, в якій відбувається осадження дисперсної фази.

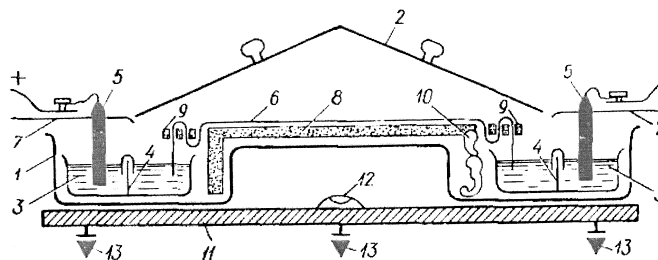


Рисунок 4.2 - Камера апарату для електрофорезу на папері:

1 - ванна з товстого скла; 2 - скляна кришка, пришліфована до ванни; 3 - електродні кювети (вільно виймаються); 4 - подовжня перегородка, що розділяє кювету навпіл; 5 - вугільні електроди; 6 - паперові смуги, кінці їх опускаються у внутрішнє відділення кювети; 7 - змінні пластинки до яких приєднуються електроди (приєднуються до ванни за допомогою двох пружин); 8 - рамка, до якої прикріплюються і натягуються паперові смуги; 9 - лабіринт для прикріплення паперових смуг; 10 - пружини для натягування паперових смуг; 11 - підставка для ванни; 12 - рівень на підставці; 13 – гвинти для регулювання рівня.

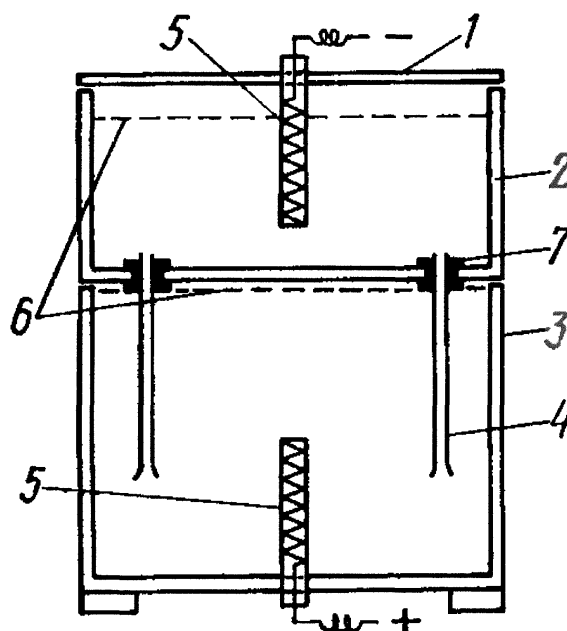


Рисунок 4.4 - Прилад для електрофорезу в поліакриламідному гелі:

1 - кришка апарату, 2 - верхня частина, 3 - нижня частина, 4 - трубка з гелем, 5 – електрод, 6 - рівень буферної суміші; 7 - ущільнююча гумова муфта.

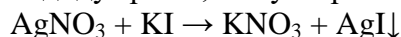
#### 4. Будова колоїдних частинок.

Вважається, що колоїдний розчин складається з міцел, які утворюються зарядженими колоїдними частинками. Заряд виникає внаслідок вибіркової адсорбції іонів на поверхні частинок, або за рахунок іонізації поверхневих функціональних груп твердої фази.

В міцелі розрізняють три складових частини: ядро, адсорбційний шар іонів і дифузійний шар іонів. **Ядро** складає основну масу міцели і є сукупністю нейтральних атомів або молекул, загальною кількістю сотні та мільйони одиниць. На ядрі адсорбуються іони (вибіркова адсорбція) які надають йому певного заряду, тому їх називають потенціало-утворюючими. Потенціал, що виникає на ядрі, отримав ще назву електротермодинамічного і він обумовлює подальше приєднання до потенціал-утворюючих іонів деякої кількості інших іонів з протилежним знаком заряду. Такий подвійний електричний шар, потенціало-утворюючих іонів, разом з протиіонами (іонами з протилежним знаком) складає **адсорбційний шар іонів**.

Частина протиіонів є слабо зв'язаними з потенціало-утворюючими іонами й вільно переміщується в розчиннику, формуючи **дифузійний шар**. Ядро разом з адсорбційним і дифузійним шарами іонів і складає міцелу, яка в цілому є електронейтральною (тоді як сама колоїдна частинка несе певний заряд).

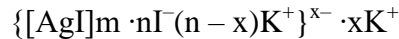
Розглянемо будову міцели йодиду срібла, яка утворюється за наступною реакцією:



Можливо два варіанта утворення міцели.

1. В розчині є **надлишок йодид-аніонів** (тобто до розчину KI по краплям додають розчин нітрату срібла). Ядро міцели утворюється з випадального в осад малорозчинного йодиду срібла AgI. На його поверхні починають у відповідності з правилом вибіркової адсорбції Пескова – Фаянса, сорбуватись йодид-іони (I<sup>-</sup>), які знаходяться в розчині в надлишку і які можуть піти на добудову ядра. Вони створюють негативний заряд ядра і є потенціало-утворюючими. До цього шару приєднується позитивно заряджені іони калію (K<sup>+</sup>), які утворюють адсорбційний шар іонів та протиіонів. Частина іонів калію слабо зв'язана з ядром і

може дисоціювати та знов приєднуватись, формуючи дифузійний шар іонів. Будова міцели буде такою:



де у фігурних дужках зображена гранула міцели (колоїдна частинка), яка складається з агрегату  $m \cdot [AgI]$ , до якого приєднуються потенціало-утворюючі іони  $n \cdot \Gamma$ , з утворенням зарядженого ядра  $m \cdot [AgI] \cdot n \cdot \Gamma$ , до якого приєднуються протиіони  $(n-x) \cdot K^+$  з формуванням адсорбційного шару іонів  $n \cdot \Gamma \cdot (n-x) \cdot K^+$  у вигляді подвійного електричного шару, що надає заряду колоїдній частинці, нейтралізація якого йде за рахунок дифузійного шару іонів  $xK^+$ , тому міцела в цілому електронейтральна.

2. В розчині **надлишок іонів срібла** (до розчину нітрата срібла додають по краплям розчин йодиду калію). В цьому випадку утворюється міцела з протилежним знаком потенціало-утворюючого іону. Будова міцели буде такою:  $\{ [AgI]_m \cdot nAg^+(n-x)NO_3^- \}^{x+} \cdot xNO_3^-$



Наявність поверхні поділу фаз між адсорбційним та дифузійним шарами міцели обумовлює виникнення дзета-потенціалу ( $\zeta$ ) або електрокінетичного потенціалу, який представляє собою різницю між загальним зарядом потенціало-утворюючих іонів і зарядом протиіонів, що знаходяться у адсорбційному шарі. Якщо загальний заряд потенціало-утворюючих іонів дорівнює заряду протиіонів, то  $\zeta$ -потенціал має нульове значення, а міцела знаходиться в ізоелектричному стані. Електрокінетичний потенціал вимірюють за швидкістю руху гранули колоїдної частинки в електричному полі при електрофорезі:

$$V = \frac{\zeta \cdot \epsilon \cdot H}{4 \cdot \pi \cdot \eta}$$

де  $\zeta$  - дзета-потенціал;  $\epsilon$  - діелектрична проникність середовища;  $\eta$  - в'язкість середовища,  $H$  - напруженість електричного поля;  $V$  – швидкість руху частинки в електричному полі.

Зарядженими є не лише колоїдні частинки, але і всі живі клітини, причому **поверхня клітин несе негативний заряд** (тобто має негативний електрокінетичний потенціал). Наприклад, дзета-потенціал еритроцитів при рН 7,4 є рівним -16,3 мВ. Негативний заряд поверхні клітин, утворюється внаслідок наявності кислих фосфоліпідів у складі мембран. Величина дзета-потенціалу клітин залежить від рН середовища, зі зростанням рН негативний заряд поверхні клітин зростає, а зі зменшенням рН – навпаки зменшується. Наявність однойменного поверхневого заряду клітин перешкоджає їх зближенню та аглютинації, а величина відштовхування клітин є пропорційною їх дзета-потенціалу. Фактори, що приводять до зменшення дзета-потенціалу, підвищують імовірність злипання клітин між собою. Дзета-потенціал еритроцитів може суттєво змінюватись при різних захворюваннях, а це впливає на **швидкість осідання еритроцитів (ШОЕ)** під дією сили земного тяжіння. Встановлено, що при запальних процесах в плазмі крові підвищується вміст білків гострої фази – фібриногену, гаптоглобіну, імуноглобулінів та інших. Ці білки адсорбуються на поверхні еритроцитів, що зменшує їх дзета-потенціал, а це прискорює їх осідання,

### 5. Стійкість та коагуляція дисперсних систем.

Стійкість дисперсної системи - характеризує незмінюваність в часі її основних характеристик, зокрема таких як розмір і заряд частинок, рівномірність розподілу частинок в об'ємі

розчинника. Розрізняють кінетичну і агрегативну стійкість колоїдних розчинів.

**Кінетична** стійкість, є здатність дисперсної системи знаходитись у колоїдному стані та не осаджуватись. Вона значною мірою залежить від поверхневого заряду і розміру дифузійного адсорбційного шару.

**Агрегативна** стійкість є здатність дисперсної системи зберігати незмінними розміри частинок. Втрата агрегативної стійкості відбувається за рахунок злипання частинок та їх об'єднання в агрегати. В результаті відбувається випадіння осаду дисперсійної фази і коагуляція колоїду.

Більшість колоїдних розчинів кінетично і агрегативно нестійкі, а їх **стійкість** зростає:

1. При наявності однойменного заряду на частинках, що приводить до взаємного відштовхування, перешкоджаючи агрегації;
2. При наявності гідратної оболонки навколо протиіону, яка запобігає злипанню частинок;

**Коагуляція** колоїдних розчинів - це процес асоціації і збільшення розмірів частинок і в кінцевому підсумку випадіння дисперсної фази в осад. Коагуляцію колоїдної системи можуть викликати такі фактори:

1. Підвищення або зниження температури;
2. Перемішування розчину;
3. Додавання до розчину алкалоїдів, барвників;
4. Зміна реакції середовища;
5. Додавання іонів, які мають однаковий заряд з проти іоном, тобто заряд протилежний заряду гранули.

Коагулююча дія іонів характеризується **порогом коагуляції**, тобто найменшою концентрацією електроліту, при котрій настає коагуляція колоїдного розчину. Коагулююча дія електролітів залежить від величини заряду іона та концентрації. **Правило Шульце – Гарді**: - коагулююча дія іонів зростає з підвищенням їх валентності. Так, коагулююча здатність іонів  $Al^{3+}$  більша, ніж у  $Ca^{2+}$  і ще більша, ніж у іонів  $Na^+$ .

**Стабілізація** (захист) колоїдних розчинів досягається шляхом додавання невеликих кількостей високомолекулярних речовин, які адсорбуються на поверхні частинок й перешкоджають їх злипанню. Найкраще стабілізують добавки білків та полісахаридів. Колоїдний захист білками має велике значення для біологічних рідин. Так в сечі малорозчинні фосфати та карбонати кальцію і органічні речовини підтримуються в колоїдному стані завдяки адсорбції на поверхні частинок цих речовин білкових молекул. Наприклад, для розчинення тої кількості малорозчинних речовин яка є в 1 л сечі потрібно було б затратити 7 – 14 л води.

Всі біологічні рідини є колоїдними розчинами, оскільки присутні в них малорозчинні речовини (холестерин, тригліцериди, вищі жирні кислоти та інші) можуть підтримуватись у розчинному стані лише за рахунок стабілізації. Порушення стійкості колоїдів жовчі та сечі веде до утворення каменів, зниження стійкості колоїдних систем крові веде до відкладення холестерину та ліпідів в стінці судин. Частіше всього втрата стабільності колоїдних систем біологічних рідин є наслідком недостатньої кількості білків, що стабілізують частинки ліпідів та інших речовин, або (що частіше) є наслідком якісних змін в цих білках. В організмі існують процеси, які нагадують процеси коагуляції колоїдних розчинів. Зокрема перехід крові з рідкого стану в твердий також носить назву коагуляції (**зсідання**) крові.

#### Колоїдний захист

Розчини високомолекулярних сполук є істинними, тому термодинамічно стійкими. Якщо до гідрофобного золю додати певну кількість розчину ВМС, то внаслідок адсорбції молекул ВМС на частинках золю, значно зростає його стійкість. Це явище називається *колоїдним*

*захистом*. Найбільша захисна дія відмічається при однойменних зарядах частинок розчинів ВМС. Система стає гідрофільною і набуває стійкості.

Якщо ВМС недостатньо для захисту і в суміші переважає гід-рофобний золь, то його частинки можуть адсорбуватись на високомолекулярних речовинах, утворюючи крупні малостійкі агрегати. Це явище називається *астабілізацією колоїдного розчину*.

Явище колоїдного захисту має фізіологічне значення оскільки ряд гідрофобних колоїдів в крові і біологічних розчинах захищені білками чи вуглеводами від коагуляції. Так білки крові стабілізують ліпіди, холестерин та ряд інших гідрофобних речовин. Зниження ступеню цього захисту (з віком чи при порушенні обміну речовин) приводить до відкладання, наприклад, холестерину та сполук кальцію в стінках судин (атеросклероз, кальциноз), утворення каменів в нирках, печінці, протоках травних залоз.

Здатність крові утримувати у зв'язаному стані велику кількість газів (кисню і вуглекислого газу) також зумовлена захисною дією білків. У даному випадку білки обволікають мікробульбашки цих газів і запобігають злиттю.

Явище колоїдного захисту часто використовують при виготовленні ліків, якщо їх треба використовувати в дисперсному стані. Прикладом таких фармакологічних препаратів, що мають антисептичні властивості, є коларгол і протаргол - золі колоїдного срібла, захищені білками та декстрином.

### 6. Властивості розчинів біополімерів. Ізоелектрична точка білка

До найважливіших біополімерів, що є в організмі людини і тварин, відносять білки, вуглеводи, нуклеїнові кислоти, складні пептиди. Вони утворюються в процесі біосинтезу в клітинах і каталізують й регулюють біохімічні реакції (ферменти, гормони), зберігають і передають генетичну інформацію (ДНК), виконують структурну, опорну функції (колаген, фіброїн, кератин).

Синтетичні полімери широко застосовують при протезуванні (штучні шлуночки, стимулятори серця), виготовленні медичних пристосувань (шовний матеріал, тканинні клеї), лікарських засобів (крово- та плазмозамінники), мембран для гемодіалізу. Тому вивчення структури і фізико-хімічних властивостей високомолекулярних сполук необхідне для пізнання важливих біохімічних процесів.

**Високомолекулярними сполуками** (ВМС) називають речовини складної хімічної будови з молекулярною масою порядку  $10^4$ - $10^6$  атомних одиниць маси. Структурною одиницею ВМС є макромолекула, що складається з великого числа окремих груп атомів (елементарна ланка), зв'язаних між собою ковалентними хімічними зв'язками. Класифікація ВМС подана в таблиці 21.

Табл. 21. - Класифікація високомолекулярних сполук

Класифікаційна ознака	Групи	Шляхи одержання, характеристика	Приклади
За походженням	Природні	Утворюються в процесі біосинтезу	Білки, НК, поліцукри
	Штучні	У результаті обробки природних полімерів	Похідні целюлози
	Синтетичні	Реакції полімеризації чи поліконденсації	Поліетилен, капрон, найлон
За структурою полімерного ланцюга	Лінійні	Мають довгі ланцюги	Поліетилен, амілоза
	Розгалужені	Атомні угруповання в макромолекулах розташовуються у формі довгого ланцюга з відгалуженнями	Глікоген, амілопектин крохмалю

	Сітчасті	Ланцюги з'єднані між собою поперечними хімічними зв'язками у вигляді сітки	Фенол, целюлоза, формальдегідна смола,
За формою макромолекул	Глобулярні	Молекули згорнуті під дією сил внутрішньо молекулярної взаємодії у сферичні клубки - глобули	Альбуміни, глобуліни яєчного білку, молока, сироватки крові, гемоглобін крові
	Фібрилярні	Слабо розгалужені ланцюги молекул, орієнтовані в одному напрямку, утворюють структури - фібрили	Міозин, кератин, колаген, еластин, фіброїн
За хімічною природою атомів	Карбо-ланцюгові	Полімерні ланцюги містять тільки атоми С	Бутадієновий каучук
	Гетеро-ланцюгові	Полімерні ланцюги містять атоми Карбону, Оксигену, Нітрогену, Сульфуру, Фосфору	Лавсан
	Елемент-органічні	Полімерні ланцюги макромолекул містять атоми Si, B, Al	Полісилоксани
	Неорганічні	Полімери, що не містять атомів Карбону	Кремнезем, кварц, цеоліти

Природні ВМС утворюються в процесі біосинтезу, починаючи від  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  через проміжні продукти метаболізму у мононуклеотиди, амінокислоти, прості цукри, жирні кислоти, з яких утворюються макромолекули - НК, білки, полісахариди, ліпіди.

Ускладнення макромолекул у надмолекулярні системи (ферментні комплекси, рибосоми, скорочувальні системи), а потім органели клітин (ядро, мітохондрії, хлоропласти) відбувається за допомогою нековалентних зв'язків. Тобто розвиток молекул у клітинах живих організмів відбувається за принципом «від простого до складного». Високоорганізовані організми одержують сполуки Карбону вже з готових будівельних блоків, які засвоюються, а при потребі розщеплюються на молекули, необхідні для метаболічних реакцій.

Природні ВМС одержують екстракцією і фракційним осадженням з природної сировини; синтетичні – *реакціями полімеризації* (реакція сполучення мономерів за рахунок розриву кратних зв'язків без зміни елементного складу і виділення побічних продуктів) та *поліконденсації* (реакція сполучення мономерів з двома та більше функціональними групами з виленням низькомолекулярного побічного продукту). Полімеризацією одержують полівінілхлорид, тефлон; поліконденсацією – лавсан, капрон, енант.

### Ізоелектрична точка білка

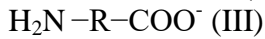
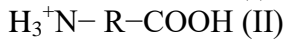
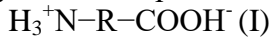
Майже всі білки при нагріванні коагулюють (зсідаються). Теплова денатурація різних білків відбувається при різних температурах. Одні білки коагулюють при 40-55 °С, а інші можуть витримувати недовгочасне кип'ятіння або зовсім не зсідаються (протаміни, гістони, желатин, казеїн). З підвищенням температури тепла коагуляція прискорюється. Найповніше й найшвидше осадження білка при нагріванні відбувається в ізоелектричній точці.

Заряд молекули білка залежить від реакції середовища і змінюється із зміною цієї реакції. Якщо збільшити або зменшити рН в розчинах, то можна зрівняти кислотні властивості білків з основними або навпаки — основні з кислотними. Наступає **ізоелектричний стан** (ІЕС), при якому від молекули білка відщеплюється стільки іонів  $\text{H}^+$ , скільки приєднується. Кількість позитивних зарядів в молекулі білка буде рівна кількості негативних. Водневий показник, при



якому наступило ІЕС білка, називається *ізоелектричною точкою (ІЕТ)*. Різні білки характеризуються неоднаковою ІЕТ.

Молекула білка неоднаково заряджає залежно від рН середовища. У середовищах, де концентрація іонів  $H^+$  відповідає ІЕТ, кількість позитивних зарядів в молекулі білка рівна кількості негативних (I). У середовищах, де  $pH < IET$ , іони  $H^+$  приєднуються до іонів карбоксильної групи, молекула білка заряджає позитивно (II). У середовищах, де  $pH > IET$ , молекула білка заряджена негативно (III):



При ІЕТ частинки білка мають інші властивості, ніж при звичному стані. В умовах ІЕТ білки не мають електрофоретичної рухливості, характеризуються мінімальною стійкістю, розчинністю, гідратацією, в'язкістю, осмотичним тиском, електропровідністю, ступенем набухання, питомим оптичним обертанням і мембранним потенціалом. При ІЕТ відбувається найбільша коагуляція білкових розчинів і вони мають найвищу швидкість желатинування. При ІЕТ деяка частина молекули білка дисоціює, але молекула білка залишається електронейтральною, оскільки при цьому від неї відщеплюється і до неї приєднується однакова кількість іонів  $H^+$  і  $OH^-$ .

ІЕТ визначається прямими і непрямими методами. До прямих методів відносяться методи, при яких визначається рН розчину білка, коли рухливість частинок в постійному електричному полі рівна нулю (електрофоретичні методи). Непрямі методи засновані на встановленні рН розчину, коли настає мінімальна величина в'язкості, набухання або максимальна величина каламутності і осадження білка.

Вивчення ІЕТ багатьох колоїдів організму людини і тварин представляє великий інтерес для діагностики захворювань і оцінки змін, що відбуваються в організмі, органах, тканинах, клітках і субклітинних структурах. Між ІЕТ, стабільністю колоїдів і інтенсивністю обміну речовин і енергії існує певна кореляція

Ізоелектрична точка для більшості білків перебуває в слабкокислому середовищі ( $pH \approx 5$ ). Виняток становлять гістони й протаміни з ізоелектричною точкою в лужному середовищі ( $pH \approx 8$ ). Білки осаджуються з розчину в слабкокислому середовищі. У сильно кислих (за винятком нітратної, трихлороцтової та сульфосаліцилової кислот) розчинах денатурований при нагріванні білок не випадає в осад, тому що частинки білка перезаряджаються. Це підвищує їхню стійкість у розчині в результаті дії електростатичних сил відштовхування. Однак у сильно кислих розчинах білки при нагріванні можуть коагулювати, якщо додати достатню кількість нейтральної солі, адсорбція іонів якої приведе до нейтралізації заряду білка.

## 7. Характеристика розчинів високомолекулярних сполук

### *Фізико-хімічні властивості.*

1. Висока еластичність – еластин (стінка артерій), абдиктин.
2. Морозостійкість.
3. Пластичність.
4. Гнучкість - залежить від довжини сегмента. Так, внаслідок гнучкості ланцюгів молекули ДНК, довжина яких досягає кількох сантиметрів, можуть пакуватися і зберігатися у ядрі клітини розміром  $10^{-6}$  м. Тільки полімери з гнучкими макромолекулами здатні до великих оборотних деформацій. Саме остання властивість більшою мірою відрізняє ВМС від НМС.
5. Дуалізм властивостей – властивість полімерів орієнтуватись під дією навантаження і при цьому зміцнюватись. Тому повздовжня міцність полімерних ниток близька до міцності твердого тіла, а властивості ниток у поперечному напрямку наближаються до властивостей рідин.
6. Велика механічна міцність (колагени – група волокнистих білків, є компонентами сухожиль, зв'язок).

### Загальні властивості

Розчини ВМС проявляють властивості істинних розчинів та колоїдних.

**Таблиця 22. - Загальні властивості ВМС**

Властивість	Істинні	ВМС	Колоїдні
Термодинамічна стійкість	Термодинамічно стійкі	Термодинамічно стійкі	Нестійкі без стабілізатора
Дисперсність	Гомогенні	Гомогенні	Гетерогенні
Швидкість дифузії	Швидка	Повільна	Повільна
Оптичні властивості	Оптично пусті	Розсіюють світло	Розсіюють світло
Електрокінетичні властивості	-	Мають здатність до електрофорезу	Мають здатність до електрофорезу
Структуро-утворення	-	Переходять в напівтверді системи-драглі	Переходять в напівтверді системи-гелі
Специфічні	Не в'язкі, високий осмотичний тиск	Велика в'язкість. Малий осмотичний тиск	Велика в'язкість. Малий осмотичний тиск

### Термодинамічна стійкість

Розчини ВМС є термодинамічно стійкими. Стійкість їх обумовлена:

- наявністю гідратної оболонки (сольватної). Гідрофільність природних ВМС обумовлена присутністю в молекулі великого числа йоногенних груп  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ;  $-\text{OH}$ ;  $-\text{SH}$ , та інших, до яких притягуються полярні молекули води, утворюючи навколо них суцільну гідратну оболонку, яка стабілізує молекулу ВМС;
- електричним зарядом, який виникає в результаті йонізації функціональних груп молекул ВМС.

Для руйнування цих систем необхідно зменшити спорідненість ВМС до розчинника шляхом послаблення або видалення сольватних (гідратних) оболонок. Це можна зробити, додавши десольватуючих реагентів, наприклад електролітів. При додаванні електролітів до розчину ВМС відбувається десольватація макромолекул, зменшення їх розчинності і виділення останніх з розчину - висолювання. Механізм висолювання полягає в тому, що йони солей притягують до себе молекули води (розчинника), зменшуючи цим самим кількість води яка взаємодіє з полімером. А оскільки розчинність білків залежить від утворення гідратної оболонки навколо йоногенних груп, то переміщення їх до йонів солей знижує розчинність білка і він випадає в осад.

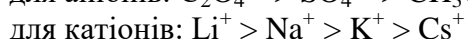
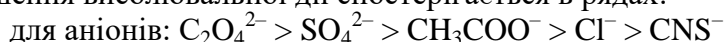
Найкраще висолювання білків іде в ІЕТ. Застосовуючи розчини солей різної концентрації, можна послідовно розділити білки на фракції: спочатку осідають білки з великою молекулярною масою і т.д., при великих концентраціях солей - осідають найлегші фракції. Висолювання з водних розчинів можна проводити органічними розчинниками (ацетон, етанол та інші), які добре гідратуються.

Процес висолювання відрізняється від колоїдних розчинів:

- висолювання процес зворотний;
- для висолювання потрібна велика концентрація електроліту;
- причина висолювання полягає в зниженні розчинності полімеру внаслідок його десольватації, а причина коагуляції - в зменшенні розклинюючого тиску між колоїдними частинками.

Висолювальна дія не зв'язана однозначно з зарядом йону, а визначається його дегідратуючою здатністю. Висолювальна дія йона тим більша, чим більший ступінь його гідратації.

Збільшення висолювальної дії спостерігається в рядах:



Основне значення у висолюванні, належить аніонам. Менший висолювальний ефект мають катіони. Ці ряди називають ліотропними рядами Гофмейстера.

### Електрокінетичні властивості розчинів ВМС

Як і в колоїдних розчинах, в розчинах ВМС - поліелектролітів може відбуватись **електрофорез** і **електроосмос**. Це обумовлено тим, що частинки таких ВМС мають електричний заряд і тому здатні рухатися в електричному полі.

Електрофорез білків виражається в русі електрично заряджених частинок білка в електричному полі. При електрофорезі досліджувану суміш білків поміщають в буферний розчин, який контактує з електродами.

Швидкість руху ( $V$ ) досліджуваної частинки в електричному полі залежить від розміру глобул і величини заряду, тому не є однаковою для всіх частинок.

$$V = K \times E \times \zeta / \eta$$

$E$  - діелектрична стала;  $\eta$  - в'язкість;  $\zeta$  - дзета потенціал;

$K$  - константа (часто рівна від  $1/4\pi$  до  $1/6\pi$ ).

Величину швидкості при напруженості – 1 В/см називають **електрофоретичною рухливістю білка**. Білки розділяють на основі їх різної електрофоретичної рухливості. Багато захворювань характеризується зміною співвідношення різних білків в плазмі крові, що дозволяє використати метод електрофорезу в діагностиці, контролі за протіканням хвороби.

### 8. Драгливання розчинів високомолекулярних сполук

Розчини ВМС, як і золі гідрофобних колоїдних систем, здатні при певних умовах втрачати текучість і переходити в гелі (драгли). Є два способи одержання гелів:

- 1) драгливання розчинів ВМС;
- 2) обмежене набухання полімеру в розчиннику.

Процес переходу розчину ВМС в драгли супроводжується утворенням просторової сітки по всьому об'єму за рахунок взаємодії між макромолекулами. Основним видом взаємодії є взаємодія гідрофобних і полярних ділянок макромолекули, йоногенних і йонізованих груп, а також утворення водневих зв'язків. Можуть виникати також хімічні зв'язки, наприклад, при вулканізації каучуку.

Драгливання нагадує процес коагуляції колоїдних систем, але при драгливанні система не розділяється на рідку і тверду фазу. Розчинник повністю залишається в системі. Процес драгливання залежить від наступних чинників: розміру, форми та природи макромолекул, концентрації дисперсної фази, температури, часу, наявності електролітів, рН розчину і т.д. Чим більш концентрований розчин, тим більш ймовірна взаємодія між активними центрами макромолекул. Підвищення температури перешкоджає драгливанню через зростання мікроброунівського руху частинок макромолекул і послаблення взаємодії між ними. Пониження температури, як правило, сприяє драгливанню. Найкраще драгливання йде при рН близьких до ІЕТ, тому що сумарний заряд молекул мінімальний (близько 0), що полегшує виникнення між ними зв'язків різної природи.

Драгли мають властивості твердих тіл та рідин:

- а) зберігати форму, еластичність, гнучкість (як тверді тіла);
- б) дифузія, висока електропровідність, відносно велика швидкість хімічних реакцій (як рідини).

Драгли мають специфічні властивості:

- а) *тексотронність* - здатність гелів оборотно переходити при збовтуванні, перемішуванні в розчин і повертатись у стані спокою в драгли;
- б) *синерезис* - самовільне виділення з драглю розчинника у вигляді окремої рідкої фази. Сам гель зменшується в об'ємі. Синерезис має міс-це в живих організмах (м'ясо молодих тварин соковитіше, ніж старих).

### 9. Набухання полімерів та розчинення полімерів

Початковим етапом розчинення полімеру є набухання (або набрякання). Набрякання – це самочинний процес вбирання ВМС великих кількостей низькомолекулярної рідини, що

супроводжується значним збільшенням об'єму та маси полімеру. Розрізняють 2 стадії набрякання. На першій стадії молекули розчинника сольватують певні групи полімеру, при цьому сольватний шар є мономолекулярним і компактним, що призводить до внутрішнього стиснення, ущільнення системи й зменшенні в об'ємі (контракції). Друга стадія набрякання не супроводжується виділенням теплоти, характеризується значним збільшенням маси, об'єму й призводить до розпушування сіток полімеру внаслідок осмотичного всмоктування великої кількості розчинника.

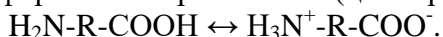
Якщо для полімеру характерне обмежене набрякання (між ланцюгами сильні міжмолекулярні зв'язки), то процес розчинення закінчується однією із стадій набрякання і веде до утворення еластичних драглів. Обмежене набрякання характерне для желатини у воді кімнатної температури. Необмежене набрякання властиве альбумінам, гумі, желатини у гарячій воді. За зміни зовнішніх умов обмежене набрякання може перейти в необмежене і навпаки.

Кількісними характеристиками процесу набрякання є ступінь і швидкість набрякання.

Характеристика	Визначення	Формула	Примітка
Ступінь набрякання ( $\alpha$ ) полімеру	Це маса (об'єм) рідини, що вбирається одиницею маси чи об'єму	$\alpha = (m - m_0) / m_0 = m_p / m_0$ , де $m_0$ ( $m$ ) – маса полімеру до (після) набрякання	Визначають для полімерів, які набрякають обмежено
Швидкість набрякання	Швидкість дифузії розчинника у полімер	$v = dm / dt = k (\alpha_{\max} - \alpha_t)$ , де $k$ – константа набрякання, $\alpha_t$ – ступінь набрякання за час $t$	Рівняння кінетики набрякання нагадує рівняння кінетики адсорбції Ленгмюра

Здатність полімерів до набрякання зумовлюють такі чинники:

1. Природа полімеру та розчинника. Якщо ланки полімеру і молекули розчинника близькі за полярністю, то відбувається набрякання.
2. Молекулярна маса полімеру. Зі збільшенням молекулярної маси у полімер гомологічному ряді здатність до розчинення в одному й тому ж розчиннику зменшується.
3. Температура. Можна оцінити за принципом Ле Шательє.
4. рН середовища. Вплив середовища на набрякання добре вивчений для білків. Амінокислоти у водних розчинах знаходяться у формі біполярних йонів (цвіттер-йонів):



У кислому середовищі, внаслідок надлишку йонів Гідрогену зменшується йонізація карбоксильних груп, молекула білку веде себе як основа і набуває позитивного заряду. У лужному середовищі зменшується йонізація аміногруп, молекула білку веде себе як кислота і набуває негативного заряду.

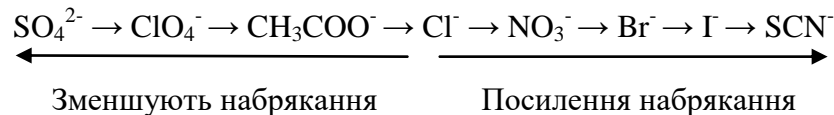
Якщо при йонізації на поверхні білку виникає однакова кількість позитивних і негативних зарядів, тобто сума електричних зарядів дорівнює нулю ( $\xi=0$ ), то такий стан білку називають **ізоелектричним**, а значення рН розчину, при якому білок знаходиться в ізоелектричному стані називають **ізоелектричною точкою** ( $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$ ). При цьому значенні рН протилежно заряджені групи притягуються одна до одної, молекула скорочується у спіраль і згортається у клубок. В ІЕТ набрякання мінімальне. Зміна рН в кислу чи лужну ділянку призводить до зростання ступеня набрякання (укус комах).

ІЕТ є важливою характеристикою білків, її можна визначити різними методами.

□ *За електрофоретичною рухливістю.* Досліджуваний білок піддають електрофорезу в буферних розчинах з різним значенням рН. В ІЕТ при  $\text{pH} = \text{ІЕТ}$  білок електронейтральний і в електричному полі не переміщається.

- *За швидкістю желатинування.* У буферні розчини з різним значенням рН вносять концентрований розчин досліджуваного білка. Желатинування пройде найшвидше в розчині рН = ІЕТ.
- *За величиною набухання.* Кількості сухого білку помішують у ряд пробірок, до них доливають рівні об'єми буферних розчинів з різними значеннями рН. Найменше набухання там, де рН = ІЕТ.
- *За мінімумом в'язкості* також знаходять ІЕТ. В'язкість розчину білка найменша при рН = ІЕТ.

5. Електроліти. На набрякання впливають аніони нейтральних солей і дуже незначно катіони. За впливом на процес набрякання білків аніони розміщені в ліотропний ряд Гофмейстера:



6. Ступінь подрібнення. Чим більший ступінь подрібнення, тим більша площа контакту полімеру з розчинником.

### 10. В'язкість розчинів полімерів і осмотичний тиск

Специфічною властивістю розчинів ВМС є аномальна в'язкість. Причина високої в'язкості розчинів ВМС є досить сильна взаємодія гнучких макромолекул полімерів із молекулами розчинника, утворення асоціатів і внутрішніх структур.

На в'язкість впливає:

- а) тиск - зменшується зі збільшенням тиску на текучу рідину;
- б) форма молекул - якщо лінійні частинки розміщені впоперек потоку, то вони протидіють витіканню рідини. При збільшенні зовнішнього тиску ці частинки орієнтуються вздовж потоку і в'язкість зменшується;
- в) концентрація - з ростом концентрації в'язкість розчинів ВМС різко зростає. Розчинені частинки утворюють структури, частина молекул розчинника потрапляє в петлі структур, тому об'єм вільного розчинника зменшується. При збільшенні зовнішнього тиску структури руйнуються, розчинник звільнюється, в'язкість зменшується. Коли вся структура зруйнується, розчини ВМС підкоряються постулату Ньютона і закону Пуазейля. Тому аномальну в'язкість таких розчинів називають ще *структурною в'язкістю*.

В'язкість пов'язана з молекулярною масою ВМС *рівнянням Ейнштейна - Штаудінгера*:

$$\eta_{\text{пит.}} = K \cdot C \cdot M,$$

де  $K$  - коефіцієнт, який є сталим для даного полімергомологічного ряду;  $C$  - концентрація;  $M$  - молекулярна маса;  $\eta_{\text{пит.}}$  - питома в'язкість - це є відносне підвищення в'язкості дисперсійного середовища при додаванні до нього певної кількості диспергованої фази.

г) рН. Найменшу в'язкість розчини білків мають в області ізоелектричної точки, тому що в цій точці макромолекули білків утворюють найщільніші клубки. Ці клубки чинять найменший опір потоку рідини. Зі збільшенням чи зменшенням рН в'язкість розчинів білків зростає.

### Осмотичний тиск біополімерів

Осмотичний тиск біологічних рідин залежить від розчинених в них НМС і ВМС, переважно білків. Неможливість проникнення молекул білка через клітинну мембрану обумовлює явище осмосу, тобто переміщення молекул води через мембрану в розчин білка. Частина осмотичного тиску біологічних рідин обумовлена ВМС, основному білками, називається *онкотичним тиском*, який в нормі складає всього 0,5% від загального осмотичного тиску і дорівнює 3,5-3,9 кПа.