3. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ВМС) И ИХ РАСТВОРЫ

Это соединения с *большой молярной массой* $(10^4 - 10^6 \text{ г/моль})$. К ним белки. нуклеиновые полисахариды, кислоты, относятся пластмассы. Частицами ВМС являются *макромолекулы*. Они состоят из 10³ и больше химически связанных атомов. Как и у коллоидных систем у ВМС малая скорость диффузии. Их макромолекулы не проходят через мембраны. ВМС могут образовывать как истинные растворы, так и лиофильные коллоидные растворы. Это зависит от молекулярной массы макромолекул, их лиофильности и концентрации. Для ВМС, вследствие большой молекулярной массы, отсутствует газообразное состояние. Высокомолекулярные вещества нелетучи и не способны перегоняться. Большинство ВМС не имеют постоянной температуры плавления (при повышении температуры размягчаются постепенно). Свойства этих соединений зависят не только от размера, но и от формы их макромолекул. Например, ВМС с молекулами сферической формы (гемоглобин, гликоген) почти не набухают, не обладают высокой вязкостью. Их вязкость и осмотическое давление подчиняются обычным закономерностям. ВМС с ассиметричными длинными молекулами (желатин, целлюлоза, каучуки) имеют аномальную вязкость, которая не подчиняется закономерностям, приложимым к растворам НМС.

Синтетические ВМС получают методами полимеризации и поликонденсации. Природные ВМС (биополимеры) образуются в живых организмах в процессе биосинтеза в результате реакции поликонденсации.

Классификация ВМС. Структура, форма и гибкость макромолекул

Существуют разные принципы классификации ВМС.

- 1. По химическим элементам в главной полимерной цепи различают:
 - Гомоцепные. Например, полиэтилен (-СH₂ CH₂-)n;
 - Гетероцепные (в основной цепи есть гетероатомы N, O, S, Si и др.). Это: белки, полиамиды, полиэфиры, целлюлоза и др..
- 2. В зависимости от типа мономеров в макромолекуле ВМС делятся на:
 - Гомополимеры (в цепи одинаковые мономеры) М-М-М-,

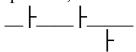
• *Сополимеры* (в цепи разные мономеры) $-M_1 - M_2 - M_3 - M_1$ -..., где M – мономер.

Свойства ВМС определяются не только химическим составом, но и пространственной структурой их макромолекул.

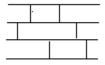
- 3. По пространственной структуре полимеры подразделяют на:
 - Линейные натуральный каучук, желатин, целлюлоза:

Этой формой макромолекул определяются: эластичность, набухание и способность ВМС образовывать растворы с высокой вязкостью.

• Разветвленные – крахмал, гликоген:



• Сшитые (сетчатые) – фенолформальдегидные полимеры:



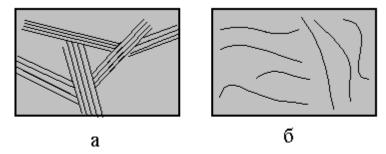
4. *Неорганические* (силикаты) и *органические* (белки, целлюлоза) высокомолекулярные полимеры.

Гибкость цепи — это способность макромолекул ВМС изменять *пространственную форму*. Происходит это путем перехода от одной конформации к другой в результате вращения молекулярных фрагментов макромолекулы вокруг одинарной связи С—С.

Благодаря тепловому движению звеньев цепи наиболее вероятной конформацией молекулы ВМС является клубок или *глобула*.

Фазовые состояния ВМС

ВМС могут находиться в *аморфном* и *кристаллическом* состоянии. В *кристаллическом* состоянии ВМС содержат макромолекулы *одинаковой* конформации (70 – 80% полимеров получают в кристаллической форме). В аморфном состоянии у ВМС пространственная структура образуется из *хаотически* сложенных макромолекул в *разных* конформациях.



Кристаллическое (а) и аморфное (б) состояния макромолекул ВМС.

Линейные ВМС в *аморфном* состоянии в зависимости *от температуры* могут иметь 3 физических состояния:

І. упруготвердое (стеклообразное);

ІІ. высокоэластичное (каучукообразное);

III. пластическое (вязко-текучее).

При взаимном переходе этих состояний изменяются механические свойства полимеров. Это можно показать при растяжении линейного полимера в виде мермомеханической кривой ($\frac{\Delta \ell}{\ell} = f(T)$) - рис. 3.1..

, где $\frac{\Delta \ell}{\ell}$ — относительная деформация полимера при растяжении; ℓ — длина полимера.

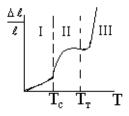


Рис. 3.1. Зависимость изменения механических свойств полимеров от температуры (термомеханическая кривая).

При низкой Т полимер почти не деформируется. Фрагменты цепи здесь не обладают вращательным движением. Это *стеклообразное состояние* (область 1 на рис. 3.1.). При температуре выше T_c поворот звеньев вокруг связи C-C становится реальным. Цепи становятся гибкими. Это *высокоэластичное состояние* (область П). Цепи не могут перемещаться относительно друг друга, а подвижны отдельные участки цепи. В этом состоянии полимер легко обратимо деформируется (большое значение $\Delta \ell$).

∥ Эластичность – *это способность полимера к* обратимой деформации.

При температуре выше $T_{\scriptscriptstyle T}$ происходит переход в вязко-текучее состояние (область Ш). Макромолекулы при растяжении взаимно смещаются и полимер деформируется *необратимо*.

|| Способность полимера к необратимой деформации называется пластичностью.

Перемещение цепи полимера отдельными участками относительно друг друга называют *пластическим течением*.

Термомеханические свойства полимеров зависят от природы полимера и числа звеньев в макромолекуле. Так, полимеры с короткими цепями имеют только стеклообразное и вязкотекучее состояние. При удлинении цепи усиливаются эластические свойства полимера.

Набухание и растворение ВМС

Растворение ВМС, как и НМС, зависит от сродства ВМС к растворителю: полярные ВМС растворяются в полярных растворителях, а неполярные — в неполярных. Например, желатин растворяется в воде, а каучук - в бензоле. Образуются молекулярные растворы ВМС.

Растворение ВМС – процесс самопроизвольный:

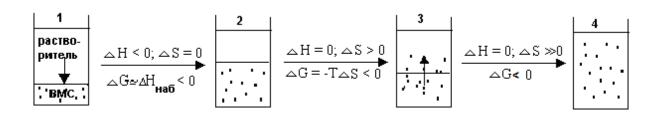
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

При растворении полярных ВМС движущей силой является энтальпийный фактор ($\Delta H < 0$), неполярных — энтропийный фактор ($\Delta S > 0$). Но в отличие от НМС растворение ВМС проходит через *стадию набухания*.

Набухание — это самопроизвольный процесс поглощения растворителя высокомолекулярными веществами, который сопровождается увеличением объема и массы полимера.

Процесс набухания ВМС объясняется *структурой* их макромолекул. Их размер больше по сравнению с частицами растворителя. Поэтому у молекул растворителя больше подвижности, чем у макромолекул ВМС. Молекулы растворителя проникают внутрь структуры ВМС. Цепи полимера раздвигаются и увеличивается его объем.

Схематично этапы растворения ВМС и термодинамику процесса растворения можно представить так:



В основе процесса набухания лежит сольватация макромолекул ВМС.

В зависимости от структуры ВМС и температуры набухание бывает ограниченным и неограниченным.

Неограниченное набухание – это набухание, которое заканчивается растворением.

Пример - растворение желатина в горячей воде.

При *ограниченном набухании* ВМС не растворяется, а превращается в студень. В этом случае растворитель проникает между макромолекулами полимера, частично раздвигает макромолекулы и ослабляет взаимодействие между ними, но полного разрыва межмолекулярных связей не происходит. Ограниченно набухает желатин в холодной воде.

Количественно набухание измеряется степенью набухания (α):

$$lpha = rac{m - m_o}{m_o}$$
 или $rac{V - V_o}{V_o}$,

где m_o и V_o — начальная масса и объем полимера, m и V — масса и объем набухшего полимера.

На степень набухания основное влияние оказывают следующие факторы:

- 1) природа ВМС и растворителя;
- 2) температура;
- 3) рН среды;
- 4) присутствие электролита;
- 5) возраст полимера.

1. Что касается влияния природы ВМС и растворителя, то в соответствии с правилом «подобное растворяется в подобном» полимер набухает в растворителе, соответствующем его природе. Так, полярные биополимеры — белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды в воде набухают лучше, чем в менее полярных растворителях (спирте, ацетоне).

2. Повышение температуры способствует набуханию, так как усиливается движение частиц, которое приводит к ослаблению

межмолекулярных связей. Для каждого ВМС и растворителя существует своя критическая температура, выше которой происходит их безграничное смешение.

3. Влияние рН среды на набухание полимера больше всего проявляется в растворах белков, поскольку их молекулы являются амфолитами (рис. 3.2.).

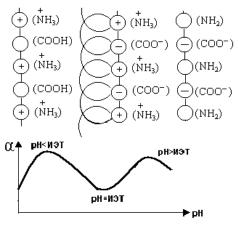


Рис. 3.2. Влияние рН раствора на набухание белка.

набухание белков области Минимальное будет В ИΧ изоэлектрической точки (ИЭТ). Это объясняется тем, что в ИЭТ конформация белка наиболее плотная и поэтому степень его гидратации и как следствие – набухание будет минимальным. При изменении рН в более кислую или щелочную сторону от ИЭТ увеличивается степень набухания. Это вызвано появлением положительного или отрицательного заряда у **BMC** макромолекул И разрыхлением его структуры из-за электростатического отталкивания одинакового частиц заряда И повышения степени их гидратации.

4. Действие ионов электролитов на набухание связано с их гидратацией (дегидратацией макромолекул ВМС). Степень набухания ВМС уменьшается с увеличением способности ионов гидратироваться (и соответственно дегидратировать макромолекулы ВМС).

Анионы оказывают большее влияние на набухание, чем катионы.

Например, для катионов щелочных металлов:

для анионов:

$$CNS^{-} > J^{-} > Br^{-} > NO_{3}^{-} > Cl^{-} > F^{-} > SO_{4}^{-2}^{-}$$
 набухание уменьшается

Такие последовательности ионов называют лиотропными рядами.

5. Влияние возраста полимера на набухание объясняется тем, что количество и прочность межмолекулярных связей между макромолекулами ВМС и внутри их увеличивается с течением времени, поэтому возрастает плотность системы и уменьшается степень набухания.

Застудневание ВМС

Застудневание ВМС - это процесс образования в растворе ВМС внутренних структур, приводящий к образованию связнодисперсной системы — геля (студня).

Причиной застудневания является *возникновение связей* между макромолекулами ВМС. Причины возникновения внутренних структур в растворах ВМС могут быть разные:

- взаимодействие полярных групп (водородные или дипольдипольные связи);
- взаимодействие ионогенных групп с различным знаком заряда (например, в белках это группы COO^- и NH_3^+), которые образуют прочные межмолекулярные связи и др..

В целом связи могут возникать между любыми участками гибких макромолекул, где есть группы, способные взаимодействовать друг с другом. В результате происходит объединение частиц отдельными участками, где меньше электрический заряд и тоньше гидратные оболочки. Структурирование постепенно охватывает весь объем раствора ВМС, замедляется броуновское движение и ВМС переходит в студнеобразное состояние. Это состояние промежуточное между жидким и твердым.

Чем больше концентрация раствора ВМС, тем легче идет процесс образования внутренних структур. Для каждого полимера существует определенная (пороговая) концентрация, ниже которой его раствор не образует студень. Например, для водного раствора полисахарида агарагара она равна 0,2%, для белка желатина - 0,5%.

На процесс студнеобразования оказывают влияние те же факторы, что и на набухание, но действие их противоположно:

- 1. Температура:
- С повышением температуры время образования студня увеличивается и наоборот;
 - 2. рН среды:

Быстрее всего образуется студень в ИЭТ, когда макромолекулы белка не имеют заряда и менее гидратированы, что способствует установлению межмолекулярных связей;

3. Влияние электролитов:

$$CNS^- < J^- < Br^- < NO_3^- < Cl^- < F^- < SO_4^{2^-}$$
 (обратный лиотропный ряд) увеличивается скорость застудневания

Различие в указанном свойстве ионов электролитов объясняется разной степенью их гидратации. Чем больше способность иона к гидратации (например, SO_4^{2-}), тем быстрее в его присутствии в растворе ВМС образуются внутренние структуры.

Студни и их свойства

Студни образуются в результате:

- 1). Ограниченного набухания ВМС;
- 2) Структурирования в растворах ВМС;
- 3) Ферментативных процессов и др.

Студни, содержащие электролиты, обладают хорошей электропроводностью.

В них хорошо происходит диффузия ионов и молекул.

В студнях, как и в растворах, могут протекать химические реакции. Из-за наличия пространственной сетки в студнях нет *перемешивания*, поэтому реакции в них протекают с небольшой скоростью.

Их протекание зависит от *растворимости* продуктов реакции. Если образуются *нерастворимые* вещества, то происходит периодичность образования осадков (наблюдаются *периодические реакции*). Например, при растворении белка желатина в растворе $K_2Cr_2O_7$ и охлаждении образуется студень. Если на этот студень нанести каплю $AgNO_3$, то в студне будет протекать реакция:

$$2Ag^{^{+}}+Cr_{2}O_{7}^{^{2-}}\longrightarrow Ag_{2}Cr_{2}O_{7}\downarrow$$
. красно-бурый

Через некоторое время будет наблюдаться чередование красноватых колец $Ag_2Cr_2O_7$ и неокрашенных колец студня (рис. 3.3.).

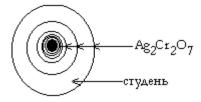


Рис. 3.3. Периодические реакции в студнях (кольца Лизеганга).

Периодическими реакциями обусловлены слоистый рисунок многих минералов, структура «камней» в почках и желчном пузыре.

Тиксотропия

|| Тиксотропия – это изотермический процесс: структурирование ВМС ↔ деструктурирование (студень ↔ разжиженный раствор ВМС) при механическом воздействии.

В состоянии покоя получившийся раствор ВМС превращается снова в студень. Это характерно для *эластичных* гелей. Примером тиксотропии является встряхивание кефира в бутылке.

Синерезис

При Синерезис — это необратимый процесс старения геля (студня), сопровождаемый уплотнением структуры ВМС.

С течением времени на поверхности студня самопроизвольно начинают появляться капельки жидкости, которые затем сливаются и образуется жидкая фаза. Одновременно с этим структурная сетка студня сжимается и объем студня уменьшается. В итоге образуется плотное тело, сохраняющее форму сосуда, в котором находится студень, окруженное разбавленным раствором полимера (рис. 3.4.).

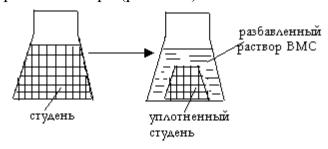


Рис. 3.4. Синерезис студней.

Синерезису способствуют: низкая температура, большая концентрация полимера в студне и длительный покой в системе. Для белков синерезис протекает с максимальной скоростью в изоэлектрической точке.

С синерезисом связан процесс старения живых тканей, отделение сыворотки при свертывании крови, черствение хлебобулочных изделий и др.

Вязкость растворов ВМС

Вязкость растворов — это внутреннее трение между слоями жидкости или мера сопротивления жидкости перемещению её слоев под действием внешних сил.

Эту величину выражают коэффициентом вязкости п. Вязкость растворов, содержащих макромолекулы, обычно значительно выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений такой же концентрации. Особенно большая вязкость у полимеров с длинными линейными макромолекулами. Растворы ВМС с такой же молекулярной

массой, но со сферической формой макромолекул имеют меньше вязкость, т.е. вязкость пропорциональна ассиметрии макромолекул и молекулярной массе ВМС. Растворы ВМС не подчиняются законам Ньютона и Пуазейля. Их растворы проявляют *аномальную* вязкость. Это можно видеть по изменению вязкости с повышением давления (р) и концентрации (с):

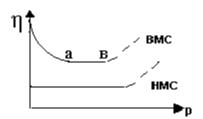


Рис. 3.5. Зависимость вязкости от давления для низкомолекуляных соединений (HMC) и растворов BMC.

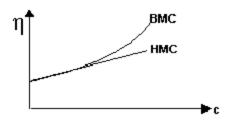


Рис. 3.6. Зависимость вязкости от концентрации для НМС и ВМС.

где — ламинарное течение, - - - - - турбулентное течение.

Аномалия вязкости ВМС в разбавленных растворах объясняется формой их макромолекул. При увеличении давления длинные цепи ВМС ориентируются по направлению течения, поэтому уменьшается внутреннее трение, т.е. уменьшается вязкость. В концентрированных растворах ВМС высокая вязкость объясняется наличием внутренних пространственных структур. Это дополнительная (к ньютоновской) *структурная* вязкость. С повышением давления внутренние структуры разрушаются и вязкость резко уменьшается.

Многие аномально вязкие системы подчиняются закону Бингама, т.е. проявляют себя как псевдопластические жидкости.

Зависимость вязкости пластичных систем от давления выражается уравнением Бингама:

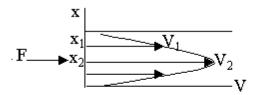
$$P = P_B + \eta \cdot \frac{dV}{dx}$$

где р – приложенное давление;

 $P_{\rm b}$ – предельное давление;

 $\frac{dV}{dx}$ - градиент скорости течения жидкости (рис. 3.7.);

η – пластическая вязкость.



 $x_2 - x_1 = \triangle x$ (расстояние между слоями жидкости) $V_2 - V_1 = \triangle V$ (разность скоростей)

Рис. 3.7. Схема вязкого течения жидкости.

Пластическая вязкость соответствует наименьшей вязкости аномально вязкой жидкости. Это участок ав (рис. 3.5.), где вязкость не зависит от давления.

Относительная вязкость – (η_{OTH}) :

$$\eta_{
m OTH}=\,rac{\eta}{\eta_o}=rac{ au}{ au_o}\,,$$

где η_o и τ_o – вязкость и время истечения из капилляра вискозиметра для растворителя,

 η и τ – для раствора ВМС.

Удельная вязкость – (η_{VX}) :

$$\eta_{\rm VJ} = \eta_{\rm OTH} - 1$$
.

Штаудингер показал, что $\eta_{yд}$ = KMC (уравнение Штаудингера),

где K – const для данного полимергомологического ряда в данном растворителе,

С – массовая концентрация ВМС в растворе,

М – молярная масса.

Приведенная вязкость - $(\eta_{прив})$:

$$\eta_{\text{прив}} = \eta_{\text{уд}}/C$$

Тогда $\eta_{\text{прив}} = K \cdot M.$

Xарактеристическая вязкость $-([\eta])$

$$[\eta] = \lim \eta_{yA}/c, c \rightarrow 0.$$

Измерение вязкости используется при вискозиметрическом методе определения молекулярной массы ВМС.

Для этого:

- измеряют с помощью вискозиметра т и т_о;
- рассчитывают $\eta_{\text{отн}}, \, \eta_{\text{уд}}, \, \eta_{\text{прив}};$
- определяют графически [η] (рис. 3.8.).

Молекулярную массу ВМС рассчитывают по уравнению:

 $[\eta] = K \cdot M^{\alpha} \, (\textit{уравнение Марка-Куна-Хаувинка}),$ где α – характеризует форму ВМС.

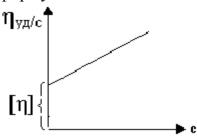


Рис. 3.8. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для раствора ВМС.

Высаливание ВМС

Растворы ВМС агрегативно устойчивы. Устойчивость их обусловлена *пиофильностью* - сильным сродством дисперсной фазы с дисперсионной средой. Гидрофильность этих соединений определяется присутствием в их макромолекулах большого числа гидрофильных групп, которыми могут быть или диссоциированные (ионогенные): R-COOH, RNH₃OH или недиссоциированные (полярные) R-CH₂OH, R₁-CO-NH-R₂ и другие группы. Гидрофильные участки ВМС сильно гидратированы и вокруг макромолекул образуется почти сплошная водная оболочка. «Связанная» вода гидратных оболочек отличается большей плотностью, вязкостью и меньшей диэлектрической проницаемостью по сравнению с водой-растворителем.

Нарушение устойчивости ВМС связано с их *десольватацией* под действием элекролитов или других веществ, связывающих растворитель.

Высаливание — это процесс выделения ВМС из раствора в результате практически полной десольватации их макромолекул.

В основе механизма высаливания — процесс *дегидратации* ВМС. Провести высаливание можно путем добавления элетролитов или веществ, плохо растворяющих ВМС (для белков и полисахаридов это этанол, ацетон). Молекулы спирта и ионы электролитов «отнимают» часть растворителя (дегидратируют ВМС), поэтому ВМС выпадает в осадок.

Ионы электролита кроме этого снимают заряд с макромолекул ВМС. Для осаждения многих ВМС достаточно добавить только электролит в большой концентрации.

Механизм действия электролитов и дегидратирующих веществ можно представит так:

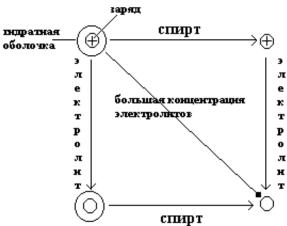


Рис. 3.9. Схема осаждения ВМС (по Кройту).

Из общей схемы осаждения ВМС видно, что необходимо удалить водную оболочку (спиртом) и снять заряд частицы (электролитом), причем последовательность этих воздействий не имеет значения.

Концентрация электролита, которая вызывает быстрое осаждение ВМС, называется *порогом высаливания*.

Высаливающее действие ионов увеличивается с увеличением их способности гидратироваться. Так анионы можно расположить в лиотропный ряд:

для катионов щелочных металлов:

$$Li^{^{+}} < Na^{^{+}} < K^{^{+}} < Rb^{^{+}} < Cs^{^{+}}$$
 порог высаливания увеличивается

ВМС легче высаливаются в ИЭТ. Порог высаливания зависит от молярной массы ВМС (чем больше молярная масса ВМС, тем меньше порог высаливания).

Высаливание — процесс обратимый. После удаления соли из белкового осадка его растворяют и используют для различных целей. На этом принципе основано приготовление концентрированных лечебных сывороток.

Высаливание используют для выделения белков, полисахаридов и фракционирования их.

Коацервация

Коацервация— это процесс нарушения устойчивости растворов ВМС, сопровождающийся образованием новой жидкой фазы.

При коацервации макромолекулы ВМС не осаждаются в осадок, как при высаливании, а гидратированные макромолекулы объединяются в капли всё большего размера, вокруг которых образуются общие гидратные оболочки. Процесс заканчивается расслоением системы на 2 слоя. Верхний слой представляет концентрированный раствор ВМС, а нижний – разбавленный его раствор. Комплексная коацервация происходит при смешивании белков с разным зарядом (например, желатина и яичного белка). Коацервация происходит при изменении температуры или состава раствора и вызывается снижением растворимости компонентов раствора.

Коацервацию используют для *микрокапсулирования* лекарств. Для этого лекарственное вещество (жидкое, твердое или газообразное) покрывается пленкой из коацервата полимера. Это проводится для защиты лекарственного вещества от условий внешней среды, пролонгирования его действия и маскировки неприятного вкуса.

Осмотическое давление растворов ВМС

Для НМС осмотическое давление ($P_{\text{осм}}$) подчиняется уравнению Вант-Гоффа:

 $P_{ocm} = cRT$,

где c – концентрация раствора, моль/л.

Осмотическое давление растворов ВМС с повышением концентрации не подчиняется закону Вант-Гоффа. Это объясняется гибкостью макромолекул ВМС. Они проявляют себя в растворе, как несколько молекул меньшего размера.

Для расчета $\Pi_{\text{осм}}$ растворов ВМС используется уравнение Галлера:

$$\Pi_{ocm} = \frac{c \cdot RT}{M} + K \cdot c^2,$$

где М – молярная масса ВМС, г/моль,

С – концентрация раствора ВМС, г/л,

К – константа, зависящая от природы вещества ВМС и растворителя. «К» определяют графически.

Уравнение Галлера можно преобразовать в уравнение прямой:

$$\frac{\Pi_{ocm}}{c} = \frac{RT}{M} + Kc.$$

В таком виде уравнение используют для определения молярной массы полимеров методом осмометрии. Для этого измеряют $P_{\text{осм}}$ растворов различных концентраций (c), строят график зависимости $\Pi_{\text{осм}}/c$ от с и находят значения M и K (рис. 3.10).

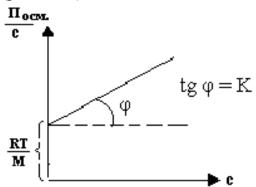


Рис. 3.10. Графический способ нахождения молярной массы полимера.

Осмометрический метод используется для определения средней молярной массы (M_{cp}) полимеров – неэлектролитов.

Осмотические свойства растворов ВМС-полиэлектролитов в организме проявляют особенности. Объясняется это тем, что в растворах ВМС-полиэлектролитов имеются макроионы — высокомолекулярные ионы, например, $[COO^- - R - NH_3^+]$ и малые ионы низкомолекулярных электролитов. Все биологические мембраны проницаемы только для НМС и непроницаемы для белков и полисахаридов (макроионы). Поэтому распределение низкомолекулярных ионов вне и внутри клетки происходит

неравномерно (эффект Гиббса-Доннана). Чтобы избежать ошибок при расчете $\Pi_{\text{осм}}$ ВМС-*полиэлектролитов* необходимо вводить поправки на мембранное равновесие Доннана. Описывается оно с помощью следующего уравнения:

$$x = \frac{c_{ex}^2}{c_{ex} + 2c_{in}},$$

где х – количество ионов, перешедших внутрь через мембрану;

 c_{ex} — концентрация ионов в межклеточной жидкости (от англ. external — внешний);

 c_{in} — концентрация иона во внутриклеточной жидкости (от англ. internal — внутренний).

Если до контакта мембраны с внешним раствором $c_{\rm ex} >> c_{\rm in}$, то уравнение можно преобразовать так:

$$x = \frac{c_{ex}^2}{2c_{ex}} = \frac{c_{ex}}{2}$$
.

Анализ данного выражения показывает, что при данном условии электролит распределить *поровну* по разные стороны мембраны. При $c_{\rm ex}=c_{\rm in}$ уравнение преобразуется следующим образом:

$$x = \frac{c_{ex}^2}{3c_{ex}} = \frac{c_{ex}}{3}$$
.

В этом случае внутрь клетки перемещается 1/3 часть ионов, тогда как при отсутствии белка во внутриклеточной жидкости при $c_{\rm ex}$ = $c_{\rm in}$ направленного переноса иона не наблюдалось бы. Даже при $c_{\rm ex}$ << $c_{\rm in}$ часть ионов обязательно перейдет внутрь клетки. Анализ уравнения Доннана показывает, что *осмотическое давление внутри клетки будет всегда больше*, чем в межклеточной жидкости. Неравномерное распределение электролитов по обе стороны мембраны обусловливает возникновение мембранного потенциала.

Полиэлектролиты.

Среди полимеров есть электролиты и неэлектролиты.

Свойства полимерных электролитов отличаются от полимеров – неэлектролитов. Полиэлектролиты, аналогично низкомолекулярным электролитам, проводят электрический ток, растворяются в полярных растворителях.

|| Полиэлектролиты – это полимеры, содержащие ионогенные группы.

По природе образуемых ионов полиэлектролиты можно разделить на 3 группы:

1. Анионоактивные.

Они содержат группы кислотного характера: -COO⁻, -OSO₃⁻. Их поверхность заряжена отрицательно. Например, желчные кислоты, растворимый крахмал, агар-агар и др..

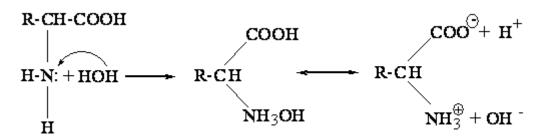
2. Катионоактивные.

Это полимеры, содержащие группы основного типа, например, аминогруппу. К этой группе относятся синтетические ВМС.

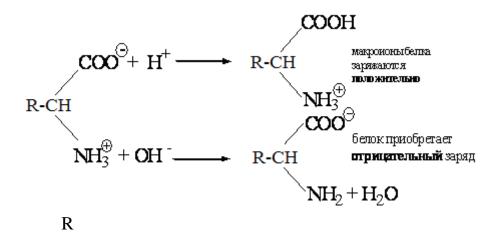
3.Полиамфолиты.

Это ВМС, содержащие и кислотную и основную группы. Например, белки с группами – ${\rm COO}^{\text{-}}$ и - ${\rm NH_3}^{\text{+}}$.

Диссоциацию ионогенных групп белка можно представить так:



3нак заряда белков и его величина зависят от pH среды:



Вначение рН, при котором суммарный заряд макромолекулы полиамфолита становится равным 0, называется изоэлектрической точкой (И.Э.Т.).

Методы определения ИЭТ

- 1. Прямой (метод электрофореза):
- В буфере с рН = ИЭТ белок не будет перемещаться в электрическом поле, так как он электронейтрален в ИЭТ.

2. Косвенные методы:

- **по степени набухания** (*минимальное* набухание будет в растворе с pH=ИЭТ);
- **по скорости застудневания** (быстрее всего произойдет застудневание в растворе, рН которого соответствует ИЭТ);
- **по вязкости** (в растворе, с рН, равным ИЭТ белка, макромолекула белка свертывается в клубок, поэтому вязкость будет *минимальной*);
- по степени коагуляции:

В буферные растворы с различным значением рН вносят равные количества исследуемого белка и добавляют спирт или ацетон. Наибольшая мутность будет наблюдаться в растворе с буфером, рН которого соответствует ИЭТ данного белка.

ВМС, к которым относятся биологически активные вещества: белки, нуклеиновые кислоты и гликоген, являются основным строительным материалом протоплазмы и ядер клеток. Эти соединения играют важную роль в процессах жизнедеятельности организмов. К примеру, белки защищают гидрофобные коллоиды в крови и других биологических жидкостях от коагуляции, обеспечивают буферное действие, онкотическое давление, распределение воды и минеральных веществ между кровью и тканями. При изменении содержания белков в крови и нарушении их защитных функций наблюдаются различные патологические изменения в организме, которые будут рассматриваться при изучении патофизиологии, терапии, хирургии и других дисциплин.

Знание основных закономерностей набухания и обезвоживания белков необходимо для понимания физиологических и биохимических процессов при регенерации тканей, ожогах, образовании отеков, очагов воспаления и старении организма. В диагностических целях все шире внедряются иммунологические исследования, которые проводятся в студнях.

Важным является изучение процесса высаливания и изоэлектрического состояния белков, поскольку эти вопросы лежат в основе выделения белков с целью их изучения и приготовления лечебных

сывороток. На знании И.Э.Т. основан и метод окрашивания клеток ткани при гистохимических исследованиях.

В медицине широко используются лечебно-диагностические устройства из полимеров: катетеры, зонды, шприцы, системы для взятия, переливания и консервации крови, аппараты для замещения функций жизненноважных органов (сердце, печень, почки) и т.д.

Некоторые полимеры обладают свойствами продлевать действие лекарственных веществ в организме, выступать в качестве кровезаменителей (поливиниловый спирт, декстран, желатин и др.). По разному модифицированную целлюлозу применяют для изготовления бинтов и ваты с кровоостанавливающими и антимикробными свойствами.

Для успешного применения полимеров в медицинской практике, исключения их побочного действия, лучшей адаптации их к действиям биологической среды важно знать как физико-химические свойства используемых полимеров, так и биополимеров нашего организма.