

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
КЕМЕРОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

О.В. Ковалевич, О.В. Салищева, Н.Е. Молдагулова

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ
АСПЕКТЫ
ПИЩЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Учебное пособие

Для студентов вузов

Кемерово 2009

УДК 664:544 (07)

ББК 36:24.6я7

К 56

Рецензенты:

Т.Г. Черкасова, декан химико-технологического факультета
Кузбасского государственного технического университета,
профессор, д-р хим. наук;

М.М. Колосова, заведующий кафедрой химии и агрохимии
Кемеровского государственного сельскохозяйственного
института, к.х.н., доцент

Ковалевич О.В., Салищева, О.В., Молдагулова Н.Е.

К 56 Коллоидно-химические аспекты пищевых технологий: учебное пособие / О.В. Ковалевич, О.В. Салищева, Н.Е. Молдагулова; Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. – Кемерово, 2009. – 100 с.

ISBN

Учебное пособие предназначено для бакалавров по направлению «Технология продуктов питания».

УДК 664:544 (07)

ББК 36:24.6я7

ISBN

© КемТИИП, 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ЛИОФИЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ	6
ГЛАВА 1. КОЛЛОИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА	7
1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ ПАВ	8
1.2. СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ	12
1.2.1. <i>Способность ПАВ снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз</i>	<i>13</i>
1.2.2. <i>Способность к самопроизвольному мицеллообразованию</i> ..	<i>16</i>
1.2.3. <i>Солюбилизация</i>	<i>18</i>
1.3. КРИТИЧЕСКАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ И ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ	19
1.3.1. <i>Факторы, влияющие на величину ККМ</i>	<i>19</i>
1.3.2. <i>Методы определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ)</i>	<i>21</i>
1.4. СОСТОЯНИЕ КОЛЛОИДНОГО ПАВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ	24
1.5. ПРИМЕНЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ПАВ	26
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	28
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	29
ГЛАВА 2. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	31
2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	32
2.2. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ	38
2.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВМС С РАСТВОРИТЕЛЕМ. НАБУХАНИЕ	40
2.3.1. <i>Факторы, влияющие на набухание</i>	<i>42</i>
2.3.2. <i>Стадии набухания</i>	<i>49</i>
2.3.3. <i>Тепловой эффект набухания</i>	<i>51</i>
2.3.4. <i>Кинетика ограниченного набухания</i>	<i>53</i>
2.3.5. <i>Значение набухания</i>	<i>56</i>
2.4. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВМС	57
2.4.1. <i>Осмоз. Осмотическое давление</i>	<i>58</i>
2.4.2. <i>Диффузия и седиментация</i>	<i>59</i>
2.4.3. <i>Оптические свойства</i>	<i>60</i>
2.4.4. <i>Вязкость</i>	<i>61</i>

2.5. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ	67
2.5.1. Белки.....	68
2.5.2. Методы определения изоэлектрической точки белка	71
2.5.3. Влияние индифферентных электролитов на устойчивость полиэлектролитов в растворе	74
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	75
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ.....	76
ГЛАВА 3. СТУДНИ. СТУДНЕОБРАЗОВАНИЕ	78
3.1. КЛАССИФИКАЦИЯ СТУДНЕЙ.....	78
3.2. СТУДНЕОБРАЗОВАНИЕ.....	80
3.2.1. Факторы, влияющие на процесс студнеобразования.....	81
3.2.2. Денатурация белков	85
3.2.3. Приготовление желе из сока	86
3.3. СВОЙСТВА СТУДНЕЙ.....	87
3.3.1. Механические свойства студней	88
3.3.2. Оптические свойства студней.....	89
3.3.3. Электрические свойства студней.....	89
3.3.4. Диффузия низкомолекулярных веществ в студни	90
3.3.5. Замена интермицеллярной жидкости студня.....	91
3.3.6. Синерезис.....	91
3.3.7. «Память» студня	95
3.4. ЗНАЧЕНИЕ СТУДНЕЙ И СТУДНЕОБРАЗОВАНИЯ.....	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	96
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ.....	97
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	99

Предисловие

Уважаемые студенты!

Вы получили общехимическую подготовку и готовы приступить к освоению специальных технологических дисциплин в соответствии с выбранной специализацией. Успех работы специалиста пищевой промышленности во многом будет зависеть от качества его химической подготовки. Однако не менее важно уметь полученные химические знания использовать при изучении технологических процессов в пищевой промышленности, понять, что эти знания являются тем фундаментом, на котором вырастает «здание» конкретных технологий. Мы надеемся, что этому будет способствовать курс «Коллоидно-химические аспекты пищевых технологий», введенный в программу подготовки бакалавров по направлению «Технология продуктов питания».

Предлагаемое учебное пособие посвящено рассмотрению лиофильных систем и состоит из трех глав.

В первой главе изложена классификация коллоидных ПАВ, основные свойства их водных растворов, методы определения ККМ, состояние коллоидного ПАВ в растворе, область применения коллоидных ПАВ.

Во второй главе рассмотрены ВМС: их классификация, закономерности взаимодействия с растворителем, кинетика ограниченного набухания, свойства растворов полимеров, в том числе полиэлектролитов.

В третьей главе, посвященной студням, приводятся основные закономерности студнеобразования и характерные свойства студней. Особое внимание уделяется студням, образованным белками и пектинами.

Каждая глава учебного пособия заканчивается кратким заключением. Приводятся вопросы для самоконтроля, а также перечень знаний, которые вы должны получить, ознакомившись с данной главой.

Надеемся, что предлагаемое учебное пособие окажется вам полезным при изучении специальных технологических дисциплин.

ЛИОФИЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

Большинство дисперсных систем являются *лиофобными*. Для них характерно:

1. Гетерогенность, наличие четко выраженной межфазной границы.
2. Высокая степень раздробленности дисперсной фазы.
3. Процесс диспергирования является *несамопроизвольным*, требует затраты энергии.
4. Наличие большого избытка свободной поверхностной энергии, что обуславливает стремление к коагуляции.

Свойства лиофобных систем были подробно рассмотрены в курсе «Физическая и коллоидная химия».

Теперь мы переходим к рассмотрению *лиофильных* систем, свойства которых принципиально отличаются от свойств лиофобных систем, а именно:

1. Образование этих систем происходит *самопроизвольно*, часто с выделением энергии.
2. Имеет место сильное межмолекулярное взаимодействие между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой. Межфазовое поверхностное натяжение очень мало, а межфазовая граница размыта.
3. Системы являются *термодинамически устойчивыми*, что означает постоянство во времени концентрации и размеров частиц.

К лиофильным системам относятся:

- *растворы коллоидных поверхностно-активных веществ* (ПАВ);
- *растворы высокомолекулярных соединений* (ВМС).

ГЛАВА 1. КОЛЛОИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

О поверхностно-активных веществах (ПАВ) шла речь в связи с адсорбцией на поверхности жидкого раствора. Вспомним определение ПАВ:

ПАВ – это вещества, добавление которых в гетерогенную систему уменьшает поверхностное натяжение на границе раздела фаз. При этом во всем интервале концентраций вплоть до насыщенного раствора ПАВ находятся в молекулярно-дисперсном состоянии, т.е. системы являются гомогенными.

При удлинении углеводородной цепи до 8-10 атомов углерода возникает новое свойство – способность молекул ПАВ объединяться в агрегаты, содержащие десятки молекул и называемые *мицеллами*. При малых концентрациях эти ПАВ образуют истинные растворы. При увеличении концентрации раствора до определенной величины, называемой *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*, в растворе наряду с молекулами ПАВ присутствуют мицеллы, т.е. появляется новая фаза. Такие системы характеризуются двумя свойствами: высокой дисперсностью и гетерогенностью, т.е. обладают свойствами коллоидных растворов.

Коллоидные ПАВ – это вещества, которые не только снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, но при определенных концентрациях способны к самопроизвольному мицеллообразованию, т.е. к образованию новой фазы.

Отличие коллоидных ПАВ от обычных заключается только в длине углеводородного радикала.

1.1. Классификация коллоидных ПАВ

Эту классификацию можно представить следующей схемой (рис.1.):

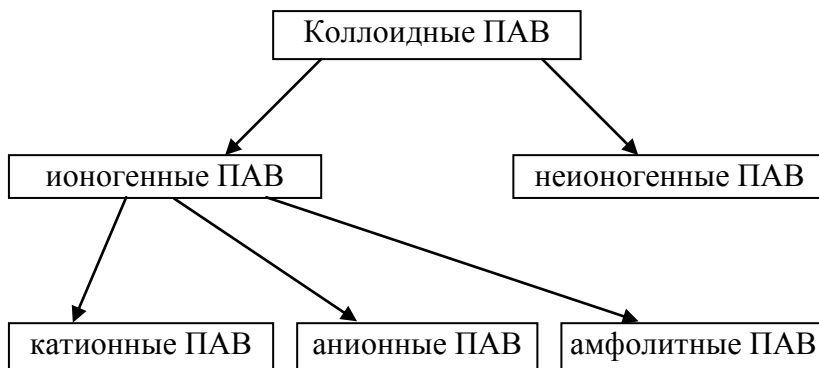


Рис. 1. Классификация коллоидных ПАВ

Анионные ПАВ – ПАВ, которые диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона.

Анионные ПАВ составляют большую часть мирового производства всех ПАВ. К ним относятся:

а) карбоновые кислоты (RCOOH) и их соли (мыла) (RCOOM , где M – металл); например, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ – олеат натрия; $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ – стеарат натрия; $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ – пальмитат натрия;

б) алкилсульфаты ROSO_2OM ;

в) алкиларилсульфонаты RArSO_2OM ;

г) вещества, содержащие другие типы поверхностно-активных анионов, например, фосфаты, тиосульфаты.

В анионоактивных ПАВ катион может быть не только металлом, но и органическим основанием. Часто это ди- или триэтаноламины.

В качестве ПАВ широкое практическое применение получили соли синтетических жирных кислот фракции $\text{C}_{10} - \text{C}_{17}$, заменяющие кислоты растительного и животного

происхождения. Используют соли жирных кислот с различными катионами: с двух- и трехзарядными катионами применяют в углеводородных средах, с однозарядными катионами – в водных средах.

В кислых средах соли карбоновых кислот переходят в слабодиссоциированные и малорастворимые кислоты, а в присутствии некоторых катионов (кальция, магния) образуют нерастворимые соли, что резко снижает эффективность их действия как ПАВ, особенно ухудшает их моющее действие. Большими преимуществами в этом отношении обладают алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты, которые являются солями сильных кислот и поэтому могут быть использованы в кислых и солевых растворах.

Оптимальными поверхностно-активными свойствами обладают первичный додецилсульфат натрия ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) и прямоцепочечный додецилбензолсульфонат натрия ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$). Они термически стабильны, малотоксичны, не раздражают кожу человека и удовлетворительно подвергаются биологическому распаду в водоемах.

Перспективными являются ПАВ, у которых гидрофильная часть состоит из нескольких функциональных групп. Например, динатриевые соли сульфоянтарной кислоты.

Катионные ПАВ – это ПАВ, которые в водном растворе диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона.

К катионным ПАВ относятся:

а) соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов;

б) соли алкилзамещенных аммониевых оснований:
 $[(CH_3)_2NR_1R_2]^+Cl^-$;

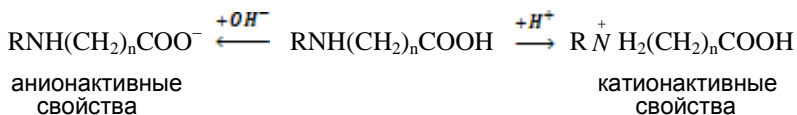
в) пиридиновые соединения, т.е. азотсодержащие органические соединения, однако следует отметить группу катионактивных ПАВ, не содержащих азот, это, например, соединения сульфония $[RR'R''S]^+X^-$; фосфония $[R_4P]^+X^-$ и др.

Катионактивные ПАВ меньше снижают поверхностное натяжение, чем анионактивные, но они могут

взаимодействовать химически с поверхностью адсорбента, например с клеточными белками бактерий, обуславливая бактерицидное действие. Так в пищевой промышленности используются катамин АБ (алкилдиметилбензиламмоний хлорид), АБДМ – хлорид (алкилбензиламмоний хлорид), катапин, цетилпиридиний хлорид, цетилтриметиламмоний хлорид. Эти вещества характеризуются неплохими моющими свойствами и очень высокой антимикробной активностью.

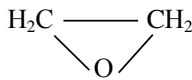
Таким образом, катионные ПАВ наиболее токсичны и наименее биологически разлагаемые из всех ПАВ. Их часто используют в качестве бактерицидных, фунгицидных, дезинфицирующих веществ, ингибиторов коррозии.

Амфолитные ПАВ – это ПАВ, содержащие две функциональные группы, одна из которых имеет кислотный характер, а другая основной. В зависимости от среды, такое соединение может диссоциировать и как кислота, и как основание. Например, аминокислоты:



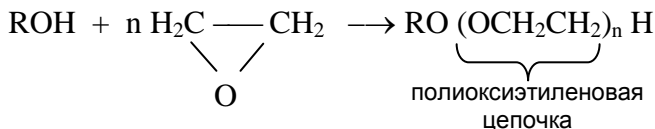
При pH < 4 аминокислоты ведут себя как катионные ПАВ, при pH = 9 ÷ 12 – как анионные ПАВ, при pH = 4 ÷ 9, как неионогенные ПАВ.

Неионогенные ПАВ – ПАВ, которые в растворах не распадаются на ионы, это соединения, полученные на основе

окси этилена  *путем присоединения ее к спиртам, карбоновым кислотам, аминам и др.*

Этоксילирование обычно проводят в щелочных средах. Этоксילировать можно любое вещество, содержащее активный водород.

Неионогенные ПАВ классифицируют на основе природы гидрофобной части молекулы. На основе спиртов получают оксиэтилированные спирты (RO(OCH₂CH₂)_nH):



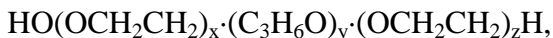
На основе карбоновых кислот – оксиэтилированные жирные кислоты (RCOO(OCH₂CH₂)_nH), на основе алкилфенолов – оксиэтилированные алкилфенолы (RC₆H₄O(OCH₂CH₂)_nH) и т.д.

В молекулах неионогенных ПАВ углеводородный радикал может содержать от 6 до 18 углеродных атомов, а "n" может изменяться от нескольких единиц до 100. Как правило, неионогенные ПАВ являются смесью гомологов с различной длиной полиоксиэтиленовой цепи. Полиоксиэтиленовая цепь определяет гидрофильные свойства неионогенных ПАВ.

Оксиэтилированные жирные спирты легко разлагаются в биосфере; в отличие от них оксиэтилированные алкилфенолы обладают плохой биоразлагаемостью, даже в случае использования прямоцепочечных алкильных радикалов.

Неионогенные ПАВ применяются в текстильной и других областях промышленности. Широкое использование оксиэтилированных ПАВ в настоящее время связано с увеличением добычи нефти: они вводятся в растворы, закачиваемые в скважины при так называемом законтурном заводнении, и способствуют оттеснению нефти из пласта к промысловой скважине. Сложные эфиры сахарозы применяют в производстве маргарина, мороженого, шоколада и других продуктов.

Перспективными неионогенными ПАВ являются *плюроники* (проксанолы) – блокосополимеры окиси этилена и окиси пропилена (C₃H₆O):



где x , y , z – варьируют от нескольких единиц до нескольких десятков. Молекулярная масса плюронигов колеблется в пределах от 1000 до 5000 а.е.м.

Растворимость и поверхностная активность плюронигов определяются соотношением длины полиоксиэтиленовой (носитель гидрофильности) и полиоксипропиленовой (носитель гидрофобности) цепочек.

Отметим особенности неионогенных ПАВ:

1. Малая чувствительность к солям, обуславливающим жесткость воды.

2. Малое пенообразование в водных растворах.

3. Хорошая совместимость с другими ПАВ.

Эти особенности обусловили область их применения. В качестве компонентов моющих средств неионогенные ПАВ не уступают высококачественным мылам и с равным успехом применяются и в мягких и жестких водах, как нейтральных, так и кислых и щелочных. Они обладают низкой пенообразующей способностью и могут использоваться как *пеногасители*. Возможность регулирования их свойств путем варьирования количества оксиэтиленовых звеньев наряду с низкой себестоимостью предопределяет их широкое производство и применение.

Доминирующее положение среди ПАВ, производимых в мире, занимают наиболее дешевые и достаточно универсальные анионные ПАВ, на долю которых приходится не менее 60% мирового производства, до 30% составляют неионогенные ПАВ, около 10% - катионные и лишь доли процента – синтетические амфолитные ПАВ.

1.2. Свойства водных растворов ПАВ

Отметим три основных свойства водных растворов ПАВ:

1. Способность значительно снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

2. Способность к самопроизвольному мицеллообразованию.

3. Солюбилизация.

1.2.1. Способность ПАВ снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз

Эта способность обусловлена высокой поверхностной активностью ПАВ: $g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}$, которая зависит, главным образом, от длины углеводородного радикала; с ее увеличением поверхностная активность возрастает. Правило Дюкло-Траубе гласит:

увеличение длины углеводородного радикала на одну группу $-CH_2-$ приводит к возрастанию поверхностной активности в 3-3,5 раза.

При большой длине углеводородных радикалов, когда заметно проявляется взаимодействие между молекулами ПАВ на поверхности, поверхностная активность увеличивается медленнее, чем это следует из правила Дюкло-Траубе. Поверхностную активность коллоидных ПАВ (g) можно приближенно оценить так:

$$\text{– для неионогенных ПАВ: } g \approx \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}} ;$$

$$\text{– для ионогенных ПАВ: } g \approx \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{(\text{ККМ})^{\nu}}$$

где σ_0 – поверхностное натяжение; $\sigma_{\text{ККМ}}$ – поверхностное натяжение раствора ПАВ при критической концентрации мицеллообразования (ККМ); ККМ – критическая концентрация мицеллообразования ПАВ; ν – число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы ПАВ.

Поверхностная активность ПАВ (g) непосредственно определяет *адсорбционную способность* ПАВ: чем она больше, тем больше адсорбционная способность. Адсорбируясь на

частицах дисперсной фазы, молекулы ПАВ создают на их поверхности адсорбционно-сольватные защитные оболочки, которые из-за соответствующей ориентации молекул ПАВ ("хвостом" или "головкой") значительно снижают поверхностное натяжение и препятствуют слипанию или слиянию частиц.

Рассмотрим некоторые границы раздела фаз (рис. 2).

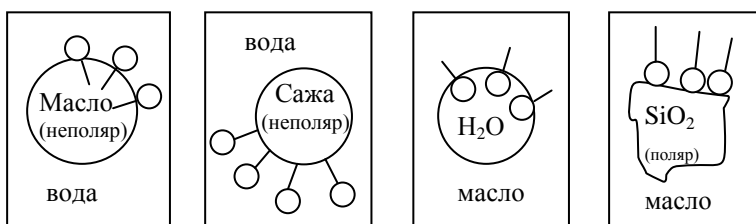


Рис. 2. Адсорбция молекул ПАВ на границах раздела фаз

Концентрация ПАВ в адсорбционном слое на несколько порядков выше, чем в объеме жидкости, поэтому даже при ничтожно малом содержании в воде (0,01–0,1%) ПАВ могут снижать поверхностное натяжение на границе с воздухом с $72,8 \cdot 10^{-3}$ до $25 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², т.е. фактически до поверхностного натяжения углеводородных жидкостей.

Моющее действие коллоидных ПАВ основано на совокупности коллоидно-химических процессов:

1. В присутствии ПАВ вследствие уменьшения поверхностного натяжения улучшается смачивание твердой поверхности, жидкость лучше проникает в тонкие капилляры ткани.
2. Молекулы мыла, адсорбируясь на поверхности волокна и частицах твердых и жидких загрязнений, создают адсорбционный слой, что обуславливает возникновение раскливающего давления. Это способствует отрыву частиц и переходу в моющую жидкость.
3. Адсорбционные пленки на поверхности частиц загрязнений придают этим частицам высокую

- агрегативную устойчивость и предупреждают их прилипание к поверхности волокна в другом месте.
4. В присутствии коллоидных ПАВ в растворе образуется пена, которая способствует механическому уносу частиц загрязнений от твердой поверхности.
 5. Масляные загрязнения удерживаются в водной среде вследствие *соллобилизации*, о которой речь пойдет дальше.

Важной количественной характеристикой ПАВ является *гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ)*. Числа ГЛБ со значениями от 0 до 40 характеризуют соотношение между гидрофильными и гидрофобными свойствами: чем выше число ГЛБ, тем больше баланс сдвинут в сторону гидрофильных (полярных) свойств ПАВ. Числа ГЛБ определяются экспериментально.

Работами Девиса установлена количественная зависимость ГЛБ от состава и структуры ПАВ. Каждая структурная единица вносит свой вклад в число ГЛБ и ей приписывают групповое число:

- для гидрофильных групп: $-\text{SO}_4\text{Na}$ 38,7; $-\text{COOK}$ 21,1; $-\text{COONa}$ 19,1; $-\text{COOH}$ 2,4; $-\text{OH}$ 1,9; $=\text{O}$ 1,3;
- для гидрофобных групп: $=\text{CH}-$; $-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_3$; $=\text{C}=\text{C}$ 0,475.

На основании этих данных числа ГЛБ можно рассчитывать по уравнению:

$$\text{ГЛБ}_{\text{ПАВ}} = 7 + \sum (\text{ГЛБ})_Г - \sum (\text{ГЛБ})_Л,$$

где $\sum (\text{ГЛБ})_Г$ – сумма групповых чисел всех гидрофильных групп; $\sum (\text{ГЛБ})_Л$ – сумма групповых чисел всех липофильных (гидрофобных) групп.

В этой формуле не учитывается число $-\text{CH}_2-$ групп, составляющих полиоксиэтиленовую цепочку.

Физический смысл эмпирических чисел ГЛБ состоит в том, что они определяют отношение работы адсорбции

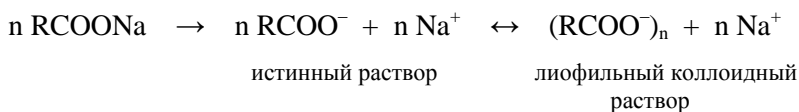
молекулы ПАВ на границе раздела из фазы “масло” ($A_{\text{адсПАВ}}^{\text{масло}}$) к работе адсорбции на той же границе из фазы “вода” ($A_{\text{адсПАВ}}^{\text{вода}}$):

$$\text{числоГЛБ} = \frac{A_{\text{адсПАВ}}^{\text{масло}}}{A_{\text{адсПАВ}}^{\text{вода}}}.$$

В зависимости от числа ГЛБ поверхностно-активные вещества используются для той или иной цели. Так, если ПАВ имеют числа ГЛБ от 7 до 9, их используют в качестве смачивателей, от 13 до 15 – в качестве моющих средств, от 15 до 16 – в качестве солюбилизаторов в водных растворах.

1.2.2. Способность к самопроизвольному мицеллообразованию

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) лежит обычно в пределах $10^{-3} - 10^{-6}$ моль/дм³. После достижения этой концентрации в растворе *самопроизвольно* образуются сферические мицеллы (мицеллы Гартли) и система становится гетерогенной. Выше ККМ весь избыток ПАВ находится в виде мицелл. Состояние коллоидного ПАВ после достижения ККМ можно записать так (без учета гидролиза соли):



Формула мицеллы лиофильного золя: $(\text{RCOO}^-)_n \cdot n \text{ Na}^+$.

Мицелла лиофильного золя – это ассоциат дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к растворителю, а лиофобные группы соединяются друг с другом, образуя ядро.

В водных растворах лиофильными группами дифильных молекул являются полярные группы, а лиофобными – неполярные углеводородные радикалы. Такая ориентация

дифильных молекул в мицелле обеспечивает минимальное поверхностное натяжение на границе "мицелла – дисперсионная среда".

Диаметр мицеллы Гартли равен удвоенной длине молекулы ПАВ.

Число молекул ПАВ, составляющих мицеллу, называется *числом ассоциации n* . Это число быстро растет в узком интервале концентраций ПАВ, обычно от 20 до 100.

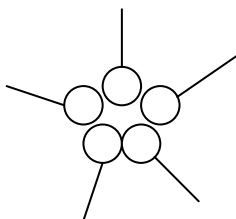
Для ионогенных ПАВ n увеличивается при понижении температуры и добавлении электролитов.

Для неионогенных ПАВ повышение температуры приводит к увеличению n , а введение электролитов на число ассоциации не влияет.

Сумма молекулярных масс всех молекул в мицелле называется *мицеллярной массой*, она принимает значения от 10^3 до 10^5 а.е.м.

Возникает вопрос – почему образование мицелл происходит *самопроизвольно*, ведь известно, что образование новой фазы всегда требует затраты энергии. Поскольку поверхностное натяжение на границе с дисперсионной средой минимально, энергия, затрачиваемая на образование мицеллы невелика. Эта энергия с избытком компенсируется выигрышем энергии за счет выведения углеводородных хвостов молекул ПАВ в ядро мицеллы, которое по сути дела представляет собой жидкий углеводород, образовавшийся в результате плотной упаковки углеводородных цепей. Этот выигрыш составляет $1,08 \cdot kT$ (k – постоянная Больцмана, T – температура), т.е. при $T = 298$ К величину, равную 2,6 кДж на каждую $-CH_2-$ группу. Таким образом, мицеллообразование сопровождается уменьшением свободной энергии системы.

В сильно неполярных растворителях полярные группы дифильных молекул становятся лиофобными, в результате формируются мицеллы, в которых ядро образовано полярными группами, такие мицеллы называют *обращенные мицеллы*:



Числа агрегации в обращенных мицеллах малы по сравнению с числами агрегации в мицеллах, образующихся в водных растворах.

1.2.3. Солюбилизация

Солюбилизацией называется явление растворения веществ в мицеллах ПАВ. Солюбилизация – *самопроизвольный и обратимый процесс*.

В водных мицеллярных системах солюбилизируются вещества, нерастворимые в воде, например, бензол, органические красители, жиры. Это обусловлено тем, что ядро мицеллы проявляет свойства неполярной жидкости.

Солюбилизат – *вещество, солюбилизированное раствором ПАВ.*

Солюбилизатор – *ПАВ, которое солюбилизирует неполярную жидкость.*

Молярная солюбилизация (S_m) – *количество солюбилизата, отнесенное к 1 моль мицеллярного ПАВ.*

Способ включения молекул солюбилизата в мицеллы в водных растворах зависит от природы вещества.

Неполярные углеводороды внедряются в мицеллы, располагаясь в углеводородных ядрах мицелл.

Полярные органические вещества (спирты, амины, кислоты) встраиваются в мицеллу между молекулами ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде, а липофильные части молекул ориентированы параллельно углеводородным радикалам ПАВ.

Для неионогенным ПАВ характерен и третий способ включения солюбилизата в мицеллы: молекулы солюбилизата, например, фенола, не проникают внутрь мицеллы, а закрепляются на их поверхности, располагаясь между беспорядочно изогнутыми полиоксиэтиленовыми цепями.

При солюбилизации неполярных углеводов в ядрах мицелл углеводородные цепи раздвигаются, в результате размер мицелл увеличивается. Способность коллоидных ПАВ солюбилизировать углеводороды возрастает с ростом концентрации ПАВ. Солюбилизация в водных растворах ПАВ обычно увеличивается с повышением гидрофобности ПАВ и гидрофильности солюбилизата.

Явление солюбилизации находит широкое применение в различных процессах, связанных с использованием ПАВ, отметим некоторые из них:

- а) эмульсионная полимеризация;
- б) изготовление эмульсионных смазочных жидкостей;
- в) изготовление фармацевтических препаратов;
- г) изготовление пищевых продуктов;
- д) мицеллярный катализ.

Солюбилизация является важнейшим фактором моющего действия ПАВ. Она также входит, как одно из звеньев процесса обмена веществ, в жизнедеятельность живых организмов.

1.3. Критическая концентрация мицеллообразования и ее определение

1.3.1. Факторы, влияющие на величину ККМ

На величину ККМ влияют:

1. Строение и длина углеводородной цепи.
2. Характер полярной группы.
3. Наличие в растворе индифферентных электролитов и неэлектролитов.
4. Температура.

Влияние двух первых факторов отражает формула:

$$RT \ln KKM = a - bn \quad (1)$$

где a – постоянная, характеризующая энергию растворения полярной группы; b – постоянная, характеризующая энергию растворения, приходящуюся на одну группу $-\text{CH}_2-$; n – число групп $-\text{CH}_2-$.

Из уравнения (1) следует, что чем больше энергия растворения гидрофобной группы и чем больше их число, тем меньше ККМ, т.е. легче образуется мицелла.

Напротив, чем больше энергия растворения полярной группы, роль которой состоит в том, чтобы удерживать образующиеся ассоциаты в воде, тем больше ККМ.

Величина ККМ ионогенных ПАВ значительно больше, чем неионогенных при одинаковой гидрофобности молекул.

Введение электролитов в водные растворы неионогенных ПАВ мало влияет на величину ККМ и размеры мицеллы.

Введение электролитов в водные растворы ионогенных ПАВ оказывает весьма значительное влияние, которое можно оценить уравнением:

$$RT \cdot \ln KKM = a' - b' \cdot n - k \cdot \ln c \quad (2)$$

где a' и b' – постоянные, имеющие тот же физический смысл, что и a и b в уравнении (1); k – константа; c – концентрация индифферентного электролита.

Из уравнения (2) следует, что увеличение концентрации индифферентного электролита (c) уменьшает ККМ.

Введение неэлектролитов (органических растворителей) в водные растворы ПАВ тоже приводит к изменению ККМ. При наличии солубилизации устойчивость мицелл повышается, т.е. *уменьшается* ККМ. Если солубилизация не наблюдается (т.е. молекулы неэлектролита не входят внутрь мицеллы), то они, как правило, *увеличивают* ККМ.

Влияние температуры

Влияние температуры на ККМ ионогенных ПАВ и неионогенных ПАВ различно. Повышение температуры приводит к увеличению ККМ ионогенного ПАВ из-за дезагрегирующего действия теплового движения.

При высоких температурах (383 – 503 К) мицеллы ионогенного ПАВ распадаются на более мелкие ассоциаты – димеры и тримеры, которым уже не характерно свойство самостоятельной термодинамической фазы и система становится гомогенной.

Нижний температурный предел мицеллообразования ионогенного ПАВ обычно равен 283 – 293 К, так как при более низких температурах растворимость ПАВ недостаточна для образования мицелл.

Повышение температуры приводит к уменьшению ККМ неионогенного ПАВ за счет дегидратации оксиэтиленовых цепочек (мы помним, что в неионогенных ПАВ всегда полярная часть молекулы представляет собой полиоксиэтиленовую цепочку).

Верхний температурный предел мицеллообразования неионогенных ПАВ обычно составляет 323 – 333 К, при более высоких температурах система ПАВ – растворитель теряет устойчивость и расслаивается на две макрофазы.

1.3.2. Методы определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ)

Методы определения ККМ основаны на регистрации резкого изменения физико-химических свойств растворов ПАВ при изменении концентрации. Это связано с тем, что образование мицеллы ПАВ в растворе означает появление в нем *новой фазы*, а это приводит к резкому изменению любого физико-химического свойства системы.

На кривых зависимостей "свойство раствора ПАВ – концентрация ПАВ" наблюдаются перегибы, экстремумы, изломы и другие особенности. При этом левая часть кривых (при более низких концентрациях) описывает соответствующее

свойство раствора ПАВ в молекулярном (ионном) состоянии, а правая – в коллоидном. Абсциссу точки излома условно считают соответствующей переходу молекул (ионов) ПАВ в мицеллы – т.е. критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Практически же имеется некоторая узкая область плавного, хотя и быстрого изменения рассматриваемого свойства. Значения ККМ, найденные различными методами, могут отличаться друг от друга, поэтому обычно указывают метод определения.

Известно более 70 экспериментальных методов определения ККМ. Их подразделяют на две группы.

I группа включает методы, не требующие введения в систему ПАВ – растворитель дополнительных компонентов.

II группа методов основана на добавлении в исходную систему дополнительных компонентов, которые солюбилизируются образующимися мицеллами ПАВ. Явление солюбилизации регистрируется с использованием спектральных методов, флуоресценции, ЭПР и др.

К первой группе методов относятся: измерения поверхностного натяжения, электропроводности, оптических свойств, удельной теплоты разбавления, температуры замерзания и температуры кипения растворов ПАВ.

Наиболее четко ККМ определяется при построении зависимости растворимости ПАВ от величины $1/T$ (обратной температуры).

Существует целый ряд методов, основанных на процессах переноса: измерениях коэффициента диффузии или вязкости, изучения электрофоретической подвижности, ультрафильтрации, седиментации. Просты и надежны методы потенциометрического титрования и поглощения ультразвука.

Рассмотрим некоторые из этих методов.

Кондуктометрический метод определения ККМ

Кондуктометрический метод основан на измерении электрической проводимости растворов ПАВ. Понятно, что его можно использовать только для ионогенных ПАВ. В области концентраций до ККМ зависимости удельной и эквивалентной электрической проводимости от концентрации ПАВ соответствуют аналогичным зависимостям для растворов средних по силе электролитов. При концентрации, соответствующей ККМ, на графиках зависимостей наблюдается излом, обусловленный образованием сферических мицелл. Подвижность ионных мицелл меньше подвижности ионов и, кроме того, значительная часть противоионов находится в плотном слое коллоидной частицы мицеллы и, следовательно, существенно снижает электропроводность растворов ПАВ. Поэтому при увеличении концентрации ПАВ более ККМ возрастание удельной электропроводности значительно ослабляется, а молярная электропроводность более резко уменьшается.

Определение ККМ на основе измерений поверхностного натяжения растворов

Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ уменьшается с ростом концентрации вплоть до ККМ. Изотерма $\sigma = f(\ln c_{ПАВ})$ в области низких концентраций ПАВ имеет криволинейный участок, на котором в соответствии с уравнением Гиббса адсорбция ПАВ на поверхности раствора возрастает с ростом концентрации. При определенной концентрации c криволинейный участок изотермы переходит в прямую с постоянным значением $d\sigma/d \ln c$, т. е. адсорбция достигает максимального значения. В этой области на межфазной границе формируется насыщенный мономолекулярный слой. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ ($c_{ПАВ} > ККМ$) в объеме раствора образуются мицеллы, и поверхностное натяжение практически не

изменяется. ККМ определяется по излому изотермы при выходе ее на участок, параллельной оси $\ln c$.

Измерение поверхностного натяжения позволяет определить ККМ как ионогенных, так и неионогенных ПАВ. Исследуемые ПАВ необходимо тщательно очищать от примесей, поскольку их присутствие может явиться причиной появления минимума на изотерме при концентрациях, близких к ККМ.

Эти два метода относятся к I группе методов. Ко II группе методов относится спектрофотометрический метод.

Спектрофотометрический или фотонелиметрический метод определения ККМ

Солюбилизация красителей и углеводов в мицеллах ПАВ позволяет определить ККМ ионогенных и неионогенных ПАВ как в водных, так и неводных растворах. При достижении в растворе ПАВ концентрации, соответствующей ККМ, растворимость водонерастворимых красителей и углеводов резко увеличивается. Наиболее удобно применять жирорастворимые красители, интенсивно окрашивающие растворы ПАВ при концентрациях выше ККМ. Солюбилизацию измеряют методом, основанным на светорассеянии или спектрофотометрически.

1.4. Состояние коллоидного ПАВ в водном растворе

Состояние коллоидного ПАВ в растворе зависит от его концентрации (c).

В области концентраций *меньших ККМ* ($c < \text{ККМ}$) коллоидное ПАВ образует истинный (гомогенный) раствор, т.е. находится в виде молекул или ионов.

При достижении ККМ ($c = \text{ККМ}$) в растворе наряду с молекулами и ионами появляются сферические мицеллы, мицеллы Гартли, раствор становится гетерогенной бесструктурной системой.

При концентрациях, незначительно превышающих ККМ ($c \approx \text{ККМ}$), происходит увеличение числа ассоциации (n)

сферической мицеллы. Дальнейший рост концентрации ПАВ приводит к увеличению концентрации уже сферических мицелл.

При достижении определенной концентрации сферические мицеллы начинают взаимодействовать друг с другом, нарушая свою сферическую форму. Мицеллы стремятся принять цилиндрическую, дискообразную, палочкообразную, пластинчатую, ленточную формы. Таким образом, из сферических частиц мицеллы превращаются в анизометрические частицы. Такие мицеллы называются *мицеллами МАК-БЕНА*. Поверхностные свойства анизометричных (и особенно ленточных) мицелл оказываются неодинаковыми на различных участках: на плоских участках, где плотность полярных групп выше, чем на концевых, углеводородное ядро в большей степени экранировано от контакта с водной фазой, тогда как концевые участки проявляют меньшую гидрофильность, чем плоские.

При дальнейшем увеличении содержания ПАВ в системе уменьшается подвижность мицелл, и возникают силы притяжения между гидрофобными (углеводородными) частями мицелл, в первую очередь, на концевых участках, где, как было сказано выше, такие взаимодействия облегчаются. Образуется объемная сетка, в которой наблюдается строго определенное расположение мицелл. Система становится структурированной (связнодисперсной). Подобные структурированные системы часто называют *жидкими кристаллами*, а структуру – *жидкокристаллической структурой*. Обычно она образуется при концентрациях ПАВ примерно в 10-50 раз больше ККМ ($c = 10 \div 50$ ККМ).

При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ жидкокристаллическая структура переходит в гелеобразную, для которой характерны такие структурно-механические свойства как пластичность, прочность, тиксотропия. Гель, в свою очередь, переходит в твердокристаллическую структуру.

В растворах ПАВ количество вещества в мицеллярной форме может во много раз превышать его количество в молекулярном состоянии. Схематично равновесие между различными формами коллоидного ПАВ в растворе можно изобразить схемой:



Переход слева направо происходит при увеличении концентрации ПАВ, обратный переход осуществляется при разбавлении (уменьшении концентрации). Наличие двух стрелок указывает на обратимость этого перехода.

1.5. Применение коллоидных ПАВ

Мировое производство ПАВ составляет 2-3 кг на душу населения в год.

Примерно 50 % производимых ПАВ используется для бытовой химии (моющие, чистящие и дезинфицирующие средства, косметика), остальное – в промышленности и сельском хозяйстве. Одновременно с ежегодным ростом производства ПАВ соотношение между их применением в быту и промышленности изменяется в пользу промышленности.

ПАВ находят применение более чем в 100 отраслях промышленности. Большая часть производимых ПАВ используется в составе моющих средств, в производстве тканей и изделий на основе синтетических и природных волокон. К крупным потребителям ПАВ относятся нефтяная, химическая промышленности, промышленность строительных материалов.

Резко возросло применение ПАВ при обработке металлов. Практически вся обработка твердосплавного режущего инструмента ведется алмазными кругами с активными наполнителями. Успешно используется ПАВ при бурении, при проходке комбайнами угольных пластов.

Нельзя не сказать об использовании коллоидных ПАВ в пищевой промышленности.

По химической природе пищевые ПАВ представляют собой производные одноатомных и многоатомных спиртов, моно- и дисахаридов с остатками кислот различного строения. Применяемые в пищевой промышленности ПАВ обычно являются не индивидуальными веществами, а многокомпонентными смесями.

В хлебопекарной промышленности нашли применение многие ПАВ как «античерствители» и улучшители качества хлебобулочных изделий, и также как эмульгаторы при приготовлении водножировых эмульсий для смазки хлебных форм и листов.

Добавление ПАВ в качестве 0,3-0,5% от массы муки увеличивает удельный объем изделий, изменяет реологические свойства мякиша. Изделия сохраняются в свежем состоянии более длительное время, чем изделия без добавления ПАВ. Поверхностно-активные вещества изменяют свойства теста и основных его структурных компонентов – крахмала и клейковины.

ПАВ, применяемые для улучшения качества хлеба, по химической природе, как правило, являются сложными эфирами. В их молекулу могут входить насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты с разной длиной углеродной цепи. С ее увеличением от 10 до 18 атомов углерода повышается эффективность ПАВ в тесте и хлебе. Эффект улучшающего действия ПАВ зависит также от величины ГЛБ. Лучшими для применения в хлебопечении являются ПАВ с ГЛБ от 6 до 14. Важным свойством ПАВ, обуславливающим изменения свойств теста и качества хлеба, является их способность диссоциировать в водных растворах. Наибольший улучшающий качество хлеба эффект достигается при добавлении *анионоактивных ПАВ*.

Отметим *основные области применения* коллоидных ПАВ.

1. Являются основой синтетических моющих средств – детергентов.
2. Входят состав различных смазочных жидкостей.
3. Являются стабилизаторами микрогетерогенных систем: суспензий, эмульсий, пен, порошков.

4. Явление солюбилизации используется для проведения полимеризации непредельных углеводов в эмульсиях.

5. Мицеллярный катализ, т.е. проведение различных реакций в растворе ПАВ выше ККМ. Правильный выбор ПАВ позволяет увеличить скорости реакций от пяти до тысячекратного, по сравнению со скоростью реакции без мицелл.

6. Высококонцентрированные растворы некоторых ПАВ формируют упорядоченные структуры – жидкие кристаллы, широко используемые в современной технике (дисплеи систем обработки информации, микрокалькуляторы, электронные часы и т.д.).

7. В пищевой промышленности для интенсификации технологических процессов и улучшения качества продукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характерной особенностью строения ПАВ является их *дифильность* – наличие у молекул полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) частей. Именно дифильностью молекул обусловлена их склонность собираться на границе раздела фаз, погружая гидрофильную часть в воду и изолируя от воды гидрофобную, чем обусловлена их поверхностная активность.

Низкомолекулярные ПАВ – спирты, кислоты, другие органические соединения, молекулы которых имеют незначительную длину углеводородного радикала, в растворах находятся только в молекулярно-дисперсном состоянии.

С увеличением длины гидрофобных цепей, когда число атомов углерода достигает 10-20, появляется новое свойство – способность молекул к ассоциации.

При малых концентрациях эти ПАВ образуют истинные растворы. При увеличении концентрации до определенной величины образуется новая фаза – *мицеллы Гартли*, система становится гетерогенной.

В системе устанавливается равновесие между истинным раствором и мицеллами – образуются лиофильный коллоидный раствор. Концентрация, при которой начинается образование

мицелл, называется *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ). В результате мицеллообразования неполярные цепи образуют как бы углеводородную каплю, экранированную обращенными в воду полярными группами. Такое состояние соответствует минимуму свободной энергии. Размеры мицелл ограничиваются силами электростатического отталкивания между ионогенными группами. Диаметр мицеллы приблизительно равен удвоенной длине молекулы.

При дальнейшем увеличении концентрации происходит взаимодействие между сферическими мицеллами с образованием дискообразных, цилиндрических, пластинчатых мицелл и, наконец, жидких кристаллов.

Критическая концентрация мицеллообразования зависит от строения и длины углеводородного радикала, природы полярной группы, наличия в растворе электролитов или других растворенных добавок и температуры. Величины ККМ определяют экспериментально, изучая зависимость физико-химических свойств растворов (электрической проводимости, поверхностного натяжения, светорассеяния или светопоглощения) от концентрации.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что общего и в чем состоит различие между низкомолекулярными и коллоидными ПАВ?
2. Какова структура мицеллы Гартли?
3. Что называется критической концентрацией мицеллообразования?
4. Что характеризует величина ГЛБ?
5. Чем объяснить, что процесс мицеллообразования является самопроизвольным?
6. Какое явление называется солубилизацией?
7. На чем основано моющее действие коллоидных ПАВ?
8. Каково практическое значение коллоидных ПАВ?

Закончив изучение главы 1, Вы должны знать:

- классификацию коллоидных ПАВ;
- основные свойства водных растворов коллоидных ПАВ;
- что такое число ГЛБ и как его рассчитать;
- строение мицеллы лиофильного золя (мицеллы Гартли);
- методы определения ККМ;
- факторы, влияющие на величину ККМ;
- состояние коллоидного ПАВ в водном растворе;
- области применения коллоидных ПАВ.

ГЛАВА 2. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называются вещества, имеющие молекулярную массу от 10000 до нескольких миллионов а.е.м.

В таблице 1 приведены данные для некоторых ВМС.

Таблица 1

Молекулярные массы, длины вытянутых цепей
и диаметры различных молекул

Макромолекула*	Молекулярная масса, а.е.м.	Длина, мм	Диаметр, нм
Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК), выделенная из:			
– рыбьего пузыря	6900000000000	34700	2,0
– бактерий	2500000000	1,3	2,0
– вируса полиомиелита	3000000	0,0015	2,0
Крахмал:			
– амилопектин	250000000	129	0,74
– амилоза пшеничного крахмала	2000000	1,0	0,74
Полиэтилен			
– ультравысокомолекулярный	3000000	0,027	0,49
– обычный	100000	0,00091	0,49

Мировой рекорд для единичной, изолированной молекулы удерживает дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК), выделенная из рыбьего пузыря, которая имеет молекулярную массу около 69 миллионов миллионов.

* Макромолекула (греческое "makros" – большой) – это молекула ВМС, которое часто называют полимером.

Но абсолютная масса этой гигантской молекулы все равно очень мала:

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{69 \cdot 10^{12} \text{ г} / \text{моль}}{6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1.15 \cdot 10^{-10} \text{ г}.$$

Если эту молекулу полностью вытянуть, то длина ее составит 34,7 м, но она очень тонкая, толщина равна $2 \cdot 10^{-9}$ м, ее невидно не только невооруженным глазом, но и в оптический микроскоп.

Температура кипения ВМС значительно выше температуры разложения, поэтому они существуют, как правило, только в жидком или твердом состоянии.

2.1. Классификация высокомолекулярных соединений

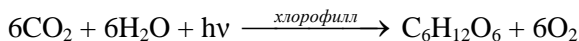
ВМС классифицируют по различным признакам.

1. По происхождению ВМС делят на натуральные (природные), искусственные и синтетические.

Натуральные ВМС

Наиболее типичными природными ВМС являются натуральный каучук и гуттаперча, макромолекулы которых построены из остатков изопрена, различные полисахариды и белки.

Полисахариды – это полимерные углеводы* ($C_6H_{10}O_5$)_n, образующиеся в растениях при фотосинтезе:



$$\Delta G^0 = 2870 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

$h\nu$ – квант света, поглощаемый растением при фотосинтезе.

* Название *углеводы* связано с прошлыми неверными представлениями о структуре этих соединений. Формулу глюкозы $C_6H_{12}O_6$ можно записать в виде $(C \cdot H_2O)_6$. Вещества, формулы которых могут быть представлены равными количествами углерода и воды, в свое время получили название «углеводов».

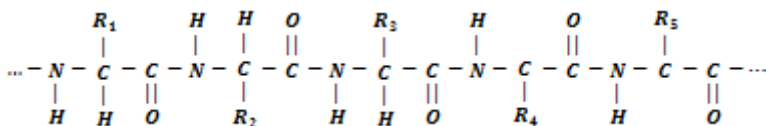
В растениях молекулы глюкозы полимеризуются в цепи, состоящие из тысяч мономерных единиц, в результате образуется целлюлоза, а если полимеризация происходит несколько иначе, получается крахмал.

Целлюлоза является основным структурным материалом деревьев и растений. Она входит в состав шерсти, хлопка, льна. Молекула целлюлозы состоит примерно из 3000 мономеров, связанных β - глюкозидной связью. Эту связь могут разрушить микроорганизмы, содержащиеся только у термитов и жвачных (в том числе и у коров, так что их можно было бы кормить бумагой, если бы это не было слишком дорого). Все же остальные животные, включая и человека, не имеют ферментов, способных разрушить β - глюкозидную связь, поэтому не могут использовать целлюлозу в пищу.

Крахмал - также полимер глюкозы, но с α - связью. Крахмал накапливается в стеблях растений, листьях, корнях и семенах. Все организмы обладают ферментами, необходимыми для усвоения крахмала.

Первой стадией ферментации независимо от того, происходит она в желудке или в пивном чане, является расщепление крахмала в глюкозу (т.е. разрыв α - связи). Если долго подержать во рту хлеб, он в конце концов приобретает сладкий вкус, потому что ферменты нашей слюны могут превращать в сахар содержащийся в хлебе крахмал.

Белки. Все белки являются полимерами аминокислот. Общую формулу белка можно представить следующим образом:



где R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 и т.д. - химически неэквивалентные боковые радикалы.

Примерами белков являются шелк, шерсть, волосы, коллаген, гемоглобин, ферменты, антитела, альбумин, глобулин, казеин и т.д.

Казеин – сложный белок, образующийся из казеиногена (важнейшая составляющая часть молока) при его свертывании. Кроме атомов углерода, водорода, кислорода и азота в казеине содержится фосфор.

Кератины – белковые вещества, являющиеся главной составляющей частью тканей, выполняющих в животных организмах покровные и защитные функции (кожа, рога, волос, шерсть). Кератины характеризуются высоким содержанием серы.

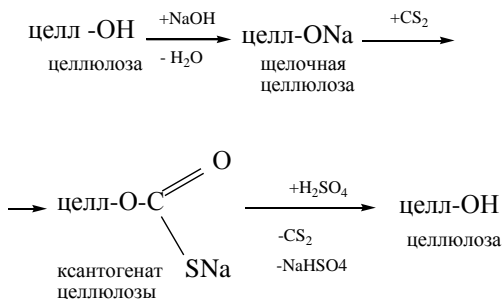
Коллаген – белковое вещество, являющееся главной составляющей частью соединительной ткани; в частности, очень много коллагена содержится в костях животных.

Специальной обработкой костей, рога, кожи животных в промышленности получают *желатин* - смесь белковых веществ животного происхождения.

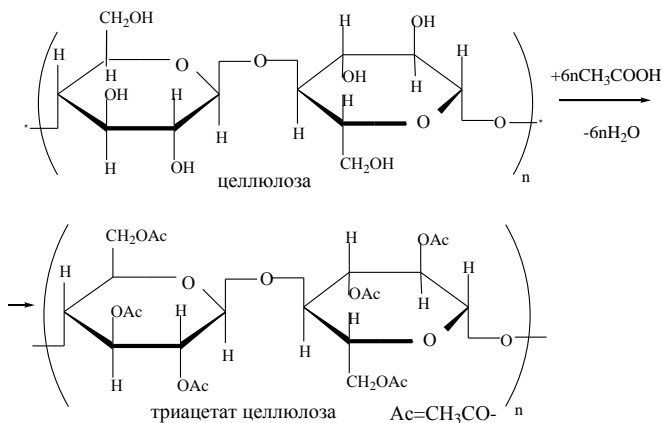
Искусственные ВМС

Это полимеры, которые получают из натуральных, подвергая их химическим превращениям.

Примером искусственного полимера является вискоза, ее получают из целлюлозы - натурального полимера, осуществляя ряд химических реакций. Древесную пульпу, содержащую целлюлозу, обрабатывают каустической содой (раствором гидроксида натрия в воде) и получают щелочную целлюлозу. Затем щелочная целлюлоза реагирует с сероуглеродом с образованием ксантогената целлюлозы. Раствор ксантогената целлюлозы в каустической соде вязкий, отсюда происходит название вискозы (от латинского "*viscosus*" – вязкий), его продавливают через фильеру в осадительную ванну с серной кислотой, где ксантогенат целлюлозы снова превращается в целлюлозу, которая не растворяется в серной кислоте и немедленно превращается в волокно:



Другой широко распространенный искусственный полимер – это так называемый *ацетатный шелк* (триацетат целлюлозы), его также получают из целлюлозы, но в результате реакции этерификации. Остов целлюлозной цепи остается неизменным в процессе этерификации, в реакцию вступают только боковые гидроксильные группы.

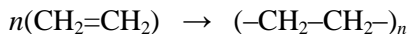


Синтетические ВМС

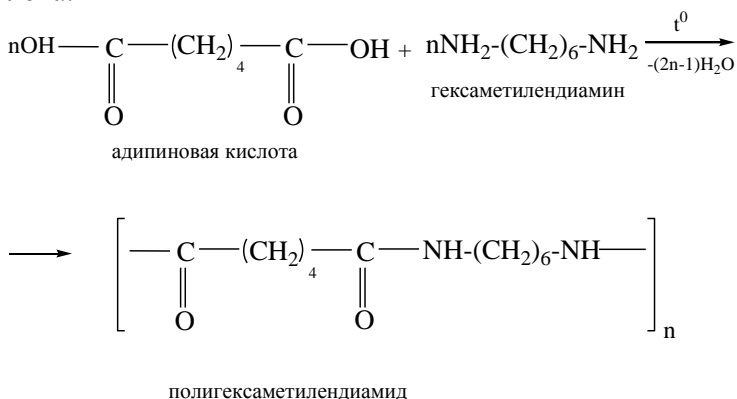
Это ВМС, получаемые в результате химического синтеза. В качестве исходных веществ для получения полимеров используют низкомолекулярные ненасыщенные или полифункциональные соединения – *мономеры*. Методы синтеза

основаны на следующих типах реакций: полимеризации, поликонденсации, сополимеризации.

Полимеризация – соединение молекул мономера с образованием макромолекул, по элементарному составу не отличающихся от исходного мономера, например:



Поликонденсация – соединение молекул мономера, сопровождающееся выделением низкомолекулярных веществ: H_2O , NH_3 и др. Примером может служить реакция образования нейлона:



Из расплава полученного таким образом полимера сформировали длинные нити – это были первые полностью синтетические волокна.

Сополимеризация – соединение двух или нескольких мономеров разного состава.

Степенью полимеризации n – называется число повторяющихся звеньев в макромолекуле.

Любой реальный синтетический полимер состоит из макромолекул разной степени полимеризации и характеризуется *полидисперсностью*.

2. По строению полимерной цепи ВМС бывают: линейными, разветвленными и пространственными.

Линейные полимеры образуются в тех случаях, когда молекулы мономера бифункциональны, причем при росте полимерной цепи функциональность не меняется, например $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ – полиэтилен. Линейные полимеры являются высокоэластичными, хорошо растворяются. Их применение основано на способности образовывать волокна, нити.

Пространственные полимеры образуются, когда функциональность мономера больше двух и в процессе роста цепи функциональность макромолекулы увеличивается. Пространственные полимеры менее эластичны, обладают большей твердостью, менее растворимы, но способны набухать. Примером могут служить фенолформальдегидные смолы.

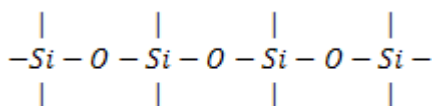
Разветвленные полимеры, подобно пространственным, получают из мономеров с функциональностью больше двух. При определенных условиях в ходе синтеза образуются боковые ответвления от основной цепи. Разветвленные полимеры имеют свойства, промежуточные между линейными и пространственными полимерами. Примером может служить крахмал.

3. По химическому составу различают *органические* (белки, полисахариды, каучук, полистирол и т.д.) и *неорганические ВМС*.

Неорганические полимеры имеют неорганические основные цепи и не содержат органических боковых радикалов. Их классифицируют по тем же признакам: по строению полимерной цепи – *линейные, разветвленные и пространственные*; по происхождению – *природные и синтетические*; по составу основной цепи – *гомо- и гетероцепные*. Неорганические гомо и гетероатомные цепи способны образовывать элементы групп III – VI периодической системы. В отличие от органических неорганические полимеры не имеют длинных цепей и соответственно для них не характерно эластическое состояние. Синтез неорганических полимеров осуществляется, главным образом, путем поликонденсации. Некоторую способность образовывать гомоцепные неорганические полимеры проявляют бор, сера, олово. Большинство же элементов образуют гетероцепные

полимеры пространственной структуры. Наиболее типичными представителями гетероцепных неорганических полимеров являются *оксиды*, которые можно считать продуктами поликонденсации *гидроксидов*. К ним относятся оксиды кремния, алюминия, титана, олова, бора, смешанные оксиды. Широко используются в промышленности цеолиты ($Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где Me – катион заряда " n "), имеющие трехмерную сетку чередующихся тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , связанных атомами кислорода, силикагель – полимеризованная конденсированная кремниевая кислота.

Особую группу составляют кремнийорганические и другие элементоорганические полимеры. В кремнийорганических полимерах (полисилоксанах) основная цепь состоит из атомов кремния и кислорода:



Свойства полисилоксанов (температура размягчения, растворимость и др.) зависят от природы боковых органических радикалов, соединенных с атомами кремния. В качестве мономеров для синтеза полисилоксанов обычно используется соединения типа R_2SiCl_2 , которые при гидролизе образуют соединения $R_2Si(OH)_2$, способные к поликонденсации. Получены полимеры, содержащие в основной цепи кроме атомов кремния атомы бора, алюминия, титана, олова, связанные с кремнием через кислород.

4. По способности к электролитической диссоциации ВМС делятся на неэлектролиты и полиэлектролиты. В свою очередь полиэлектролиты подразделяются на: поликислоты, полиоснования и полиамфолиты.

2.2. Основные особенности строения полимеров

Отметим две особенности.

1. Существование двух типов связи:

- химические связи, соединяющие атомы в полимерной цепи (энергия связи порядка десятков и сотен кДж/моль);
- межмолекулярные силы ван-дер-ваальса, связывающие между собой макромолекулярные цепи и звенья, водородные связи (энергия связи порядка единиц и десятков кДж/моль).

2. Гибкость полимолекулярных цепей.

Гибкость углеводородной цепочки обуславливается в основном вращением одних участков цепи относительно других вокруг одинарной валентной связи, соединяющей соседние атомы углерода. Так как таких отдельных связей в макромолекуле множество, то становится понятной та исключительная гибкость, которой обладают углеводородные цепочки. Наиболее гибкими линейными макромолекулами являются цепочки углеводородов, так как из-за незначительного взаимодействия $-CH_2-$ или $-CH_3$ групп между собой энергетический барьер свободного вращения невелик. К таким высокомолекулярным углеводородам принадлежат натуральный каучук, бутадиеновый синтетический каучук.

Наличие в макромолекуле полярных заместителей, например $-Cl$, $-OH$, $-CN$, $-COOH$, делает молекулу менее гибкой, так как взаимодействие между этими заместителями повышает энергетический барьер вращения. Кроме того, полярные заместители обуславливают увеличение взаимодействия с полярными группами соседних молекул, что также уменьшает гибкость полимерной цепи. К таким полимерам можно отнести целлюлозу.

Повышение температуры приводит к увеличению гибкости полимерной цепочки.

Швейцарец Вернер Кун сделал вывод, что благодаря вращению вокруг связей макромолекула должна иметь форму клубка, а не стержня. Макроскопическим примером тому может служить садовый шланг. Короткий шланг жесткий и стержнеподобный, длинный гнется в любом направлении и образует клубок.

Следовательно, в растворе макромолекула может принимать различные конформации.

Конформациями называют пространственные энергетически неравноценные формы макромолекул, возникающие в результате вращения звеньев вокруг химических связей (без их разрыва).

В результате конформационных изменений макромолекулы могут принимать различную форму: линейную, клубка, глобулы.

Глобула – это частица, образованная из скрученной макромолекулы, в которой осуществляется связь между сходными звеньями. Конформация и различные состояния макромолекул объясняются стремлением к самопроизвольному уменьшению энергии Гиббса, которое происходит при условии: $T \cdot \Delta S > \Delta H$. Таким образом, конформация представляет собой пространственную форму макромолекул, соответствующую максимуму энтропии.

2.3. Взаимодействие ВМС с растворителем. Набухание

При взаимодействии ВМС с растворителем происходит их набухание.

Набуханием называется увеличение объема и массы полимера во времени при контакте с растворителем.

При набухании объем и масса полимера могут увеличиться в 10-15 раз.

Количественной мерой набухания является *степень набухания* α :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%$$

где m_0 и V_0 – масса и объем сухого полимера; m и V – масса и объем набухшего полимера.

Набухание может быть ограниченным и неограниченным. В случае *ограниченного набухания* m и α достигают постоянных при данной температуре предельных значений m_∞ и α_∞ и далее не меняются. При *неограниченном набухании* m и α достигают максимальных значений, которые затем уменьшаются за счет

растворения полимера. Таким образом, в этом случае набухание является первой стадией растворения.

Причина набухания состоит в различии свойств ВМС и растворителя.

Молекулы ВМС отличаются от молекул низкомолекулярных соединений (НМС) на несколько порядков по размерам и по подвижности. Поэтому переход макромолекул в фазу растворителя происходит очень медленно, в то время как молекулы растворителя быстро проникают в сетку полимера, раздвигая цепи и увеличивая его объем. Гибкость цепей облегчает проникновение малых молекул НМС в сетку полимера. Итак, процесс набухания представляет собой *одностороннее смешение*, обусловленное большим различием в размерах молекул.

Следует подчеркнуть, что набухание – это не простое механическое вхождение молекул НМС в пустоты полимера, а *межмолекулярное взаимодействие, обусловленное, главным образом, сольватацией макромолекул*. Поэтому процесс набухания всегда *специфичен*: полимер набухает не в любом, а лишь в «хорошем» растворителе, с которым он взаимодействует, т.е. сходным по полярности.

Так неполярные полимеры (полиизопрен, полибутадиен) неограниченно набухают в неполярных жидкостях (бензол, бензин и т.д.) и не набухают в сильнополярных жидкостях (вода, спирт). Полярные полимеры (белки, полисахариды) совершенно не взаимодействуют с углеводородами, но хорошо набухают в воде.

Полимеры, в состав которых входят группы средней полярности, набухают и растворяются лишь в жидкостях средней полярности. Например, полиметилметакрилат не растворяется и не набухает ни в воде, ни в предельных углеводородах и хорошо растворяется в дихлорэтаноле. Полихлоропрен не растворяется и не набухает в воде, ограниченно набухает в бензине и хорошо растворяется в дихлорэтаноле.

2.3.1. Факторы, влияющие на набухание

Ограниченность процесса набухания и возможность самопроизвольного растворения определяются соотношением между энергией решетки полимера и энергией сольватации с учетом энтропийного эффекта. А это соотношение, в свою очередь, зависит от:

- 1) гибкости полимерной цепи;
- 2) длины полимерной цепи (от молекулярной массы полимера);
- 3) структуры твердого полимера;
- 4) наличия поперечных связей (т.е. от наличия пространственной структуры);
- 5) дисперсности полимера;
- 6) температуры и давления;
- 7) pH среды;
- 8) присутствия индифферентных электролитов.

Рассмотрим действие этих факторов подробнее.

1. Гибкость полимерной цепи

Растворение полимера связано с гибкостью его цепи. Механизм растворения заключается в отделении цепей друг от друга и диффузии их в растворитель. Гибкая же цепь может перемещаться по частям, поэтому отпадает необходимость разделения двух цепей по всей длине. Энергия, которая необходима для раздвижения только участка цепи, компенсируется энергией, выделяющейся в результате взаимодействия этого участка с растворителем. Набуханию полимеров с гибкими цепями способствует тепловое движение звеньев. Гибкая цепь, отделенная от соседней цепи, легче диффундирует в растворитель, так как ее диффузия осуществляется последовательным перемещением группы звеньев. Поэтому полимеры с гибкими цепями, как правило, неограниченно набухают, т.е. растворяются.

Большой гибкостью обладают цепи неполярных полимеров, которые способны взаимодействовать с неполярными жидкостями. Следовательно, неполярные

аморфные полимеры с гибкими цепями в любой неполярной жидкости практически растворяются неограниченно.

Жесткие цепи не могут перемещаться по частям, они должны отделиться друг от друга сразу по всей длине, а это требует большой затраты энергии, которая не компенсируется энергией взаимодействия звеньев с молекулами растворителя. Аморфные линейные полимеры, жесткость цепей которых обусловлена присутствием полярных групп, хорошо набухают в сильнополярных жидкостях, но, как правило, не растворяются в них при обычных температурах. Для растворения очень жестких полимеров необходимо сильное взаимодействие между полимерами и растворителем, например, целлюлоза растворяется в четвертичных аммониевых основаниях.

2. Молекулярная масса полимера

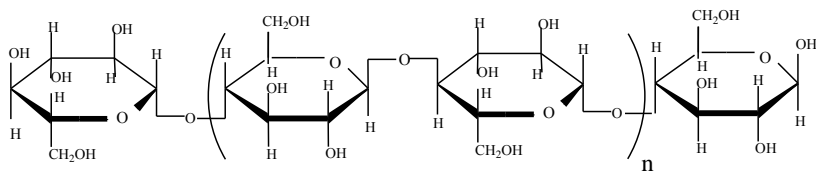
На растворение полимера влияет его молекулярная масса, чем она выше, тем больше длина его цепи, тем, следовательно, больше энергия взаимодействия между цепями, тем труднее оторвать одну молекулу от другой. С увеличением молекулярной массы полимера в полимергомологическом ряду способность к растворению в одном и том же растворителе понижается. Низкомолекулярные члены ряда могут неограниченно растворяться в жидкости, с которой высокомолекулярные даже не смешиваются. Различная способность к растворению у полимергомологов используется для разделения их на фракции.

3. Структура твердого полимера

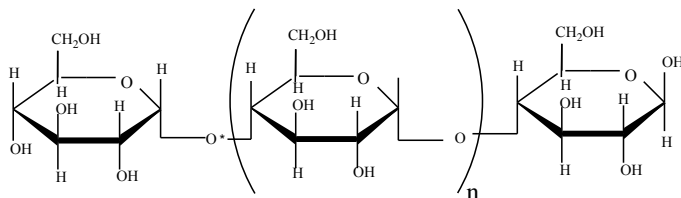
Структура твердого полимера играет важную роль при его набухании и растворении. Это можно проиллюстрировать на примере трех высокомолекулярных веществ: целлюлозы, амилозы и амилопектина, из двух последних состоит крахмал. Все три вещества являются полимерами глюкозы, но с разными первичными связями между звеньями глюкозы.

Каждая цепь содержит звенья D-глюкозы. В цепях амилозы и амилопектина звенья находятся в α -положении, а в целлюлозе - в β -положении.

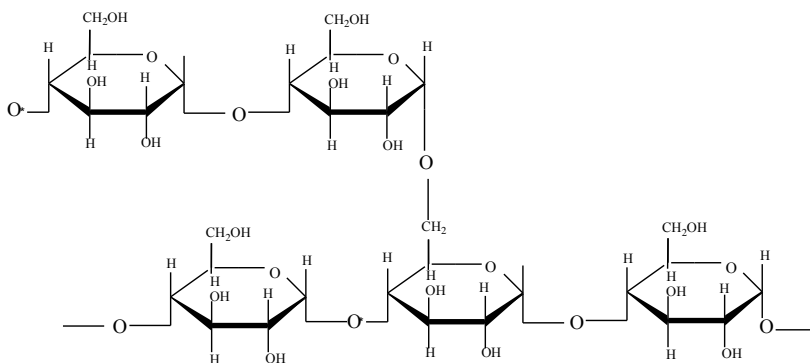
Повторяющиеся звенья амилозы и амилопектина идентичны глюкозе, а повторяющееся звено целлюлозы содержит два фрагмента глюкозы. Амилопектин является разветвленным полимером, а амилоза и целлюлоза – нет. Пять из шести вершин колец глюкозы заняты атомами углерода (не показаны); в шестой расположен атом кислорода (рис.3).



Целлюлоза



Амилоза



Амилопектин

Рис. 3. Химическая структура целлюлозы, амилозы и амилопектина

Эта разница приводит к различию в упаковке цепей в твердом состоянии и в конце концов – к различиям меж- и внутримолекулярных вторичных взаимодействий. Вода может легко проникать в твердую амилозу и разрушать вторичные связи – амилоза растворяется в холодной воде. Однако вода не может проникать в твердую целлюлозу, где цепи более плотно упакованы, поэтому целлюлоза не растворяется, а только незначительно набухает. Именно целлюлоза придает растениям форму. Амилопектин содержит звенья глюкозы в боковых цепях – у него разветвленная молекула, поэтому он растворяется в горячей воде, предварительно набухнув в холодной.

Кристаллические полимеры растворяются значительно хуже, чем аморфные. Это объясняется наличием большого межмолекулярного взаимодействия. В этом случае для отрыва цепей друг от друга необходимо одновременно нарушить большое число связей, что требует большой затраты энергии. Поэтому при комнатных температурах кристаллические полимеры, как правило, не растворяются в жидкостях, сходных по полярности. Например, при 20°C полиэтилен ограничено набухает в *n*-гексане и растворяется в нем только при нагревании. Политетрафторэтилен не растворяется ни в одном из известных растворителей ни при каких температурах.

4. Наличие пространственной структуры

Даже небольшое количество поперечных химических связей между цепями препятствует их отделению друг от друга и переходу в раствор. Чтобы получить нерастворимый полимер, достаточно создать хотя бы одну связь между каждыми двумя цепями; например, при вулканизации каучуков серой на 2 моль полимера требуется 1 моль серы. Это означает, что при средней молекулярной массе каучука, равной 100000, на 200000 г каучука требуется 32 г серы или на 1 кг каучука – примерно 0,16 г серы. Таким образом, ничтожные количества сшивающих добавок совершенно лишают полимеры способности растворяться в любых растворителях. Полимеры сетчатого (пространственного) строения не становятся растворимыми при нагревании вплоть до температур разложения.

Если количество поперечных связей в полимере сравнительно невелико, т.е. отрезки цепей между мостиками достаточно большие, то молекулы растворителя могут проникать в фазу полимера. Это проникновение сопровождается раздвижением отрезков цепей, следовательно, такой полимер способен ограниченно набухать. Увеличение количества поперечных связей приводит к уменьшению способности полимера набухать, и эта способность полностью утрачивается при наличии частой пространственной сетки полимера.

Так, натуральный каучук (линейный полимер) неограниченно набухает в бензоле, вулканизированный каучук (пространственная структура) ограниченно набухает в бензоле, причем по мере увеличения содержания серы в нем способность к набуханию непрерывно уменьшается. Эбонит, вулканизированный каучук, содержащий около 32 % серы, уже совершенно не набухает.

В пищевой промышленности также используется поперечное сшивание. В муке и крупах кроме полисахаридов содержатся еще и белки, которые обладают несколькими меркаптановыми группами $-SH$, присоединенными к длинным аминокислотным цепям. Эти цепи могут быть окислены с образованием мостиков из атомов серы:



что приводит к образованию сшивок между белковыми цепями. Поперечносшитые белки малорастворимы в воде и слабо экстрагируются при кипении раствора, что способствует сохранению формы крупинок при варке так называемых рассыпчатых каш. Содержание поперечных мостиков "сера-сера" в белковых молекулах служит основой разделения муки на две группы сортов: мягкие сорта пшеницы (относительно малое содержание мостиков) и твердые сорта пшеницы (относительно большое число мостиков). Естественно, что набухание с увеличением числа поперечных связей ухудшается.

Введение в полимер полярных групп уменьшает степень набухания в неполярных растворителях и увеличивает в полярных.

Различают *межструктурное* и *внутриструктурное* набухание. При *межструктурном* набухании молекулы растворителя, диффундируя в аморфный полимер, занимают свободное пространство, прежде всего между элементами надмолекулярных структур (ассоциатов нескольких макромолекул). Если полимер и растворитель близки по природе, молекулы растворителя проникают также внутрь надмолекулярных образований, раздвигая сначала отдельные участки макромолекул, а затем и целиком полимерные цепи (*внутриструктурное* набухание). *Внутриструктурное* набухание сопровождается значительным увеличением объема полимера и может закончиться растворением полимера.

Набухание всегда сопровождается возникновением *давления набухания* которое может достигать очень больших значений (десятков и даже сотен мегапаскалей). Например, при поглощении 100 г сухого желатина 92-х граммов воды, давление доходит до 5 атм, а при поглощении 100 г казеина около 3-х граммов воды оно достигает 5000 атм.

5. Дисперсность полимера

Повышение степени дисперсности (раздробленности) полимера способствует его набуханию, так как возрастает площадь соприкосновения полимера с растворителем.

6. Температура и давление

На первой стадии набухания, являющейся экзотермическим процессом, степень набухания с повышением температуры понижается. На второй стадии набухания тепловой эффект близок к нулю и повышение температуры способствует набуханию, так как при этом возрастает подвижность макромолекул и ослабляются силы межмолекулярного взаимодействия. Так степень набухания (α) зерна крахмала при 60°C равна 300 %, а при 70°C повышается до 1000 %. В ряде случаев при увеличении температуры ограниченное набухание может переходить в неограниченное, как это происходит в случае желатина, набухающего в воде.

Повышение внешнего давления способствует процессу уменьшения объема системы, который сопровождает I стадию набухания.

7. Влияние рН среды

Особенно сильно это влияние проявляется у полиэлектролитов. Так степень набухания белков минимальна в изоэлектрической точке, то есть при таком рН, при котором молекула белка имеет одинаковое число отрицательно и положительно заряженных ионных групп, т.е. является условно электронейтральной.

8. Присутствие индифферентных электролитов

Присутствие индифферентных электролитов оказывает заметное влияние на набухание полиэлектролитов, причем это влияние неоднозначно и зависит от рН раствора и концентрации индифферентного электролита.

При малых концентрациях (меньше 0,1 м) в *кислых* и *щелочных* растворах (т.е. когда на молекуле полиэлектролита есть заряды только одного знака) решающее значение играют ионы, противоположные по знаку заряда полииона. Причем чем выше заряд иона, тем сильнее он понижает степень набухания. Например, в щелочных растворах ионы Ba^{2+} сильнее понижают набухание, чем ионы K^+ ; в кислых растворах (когда молекула белка имеет положительные заряды) ионы SO_4^{2-} сильнее снижают набухание, чем ионы Cl^- .

В изоэлектрической точке и в близких к ней областях (когда на молекуле белка положительные и отрицательные заряды скомпенсированы) нейтральные соли могут повышать или понижать набухание в зависимости от их концентрации и индивидуальных свойств образующих их ионов. Обычно кривые зависимости набухания от концентрации соли имеют *максимум* в области средних концентраций.

При концентрациях меньше 0,1 моль/дм³ соли понижают набухание, в области 0,1 – 1 моль/дм³ повышают его, при дальнейшем повышении концентрации снова снижают.

Гофмейстер, изучавший набухание в концентрированных растворах нейтральных солей, нашел, что соли и некоторые

неэлектролиты по их влиянию на набухание можно расположить в следующий ряд (*ряд Гофмейстера*), в котором предыдущий член сильнее снижает набухание, чем последующий:

сульфат натрия > тартрат натрия > цитрат натрия > ацетат натрия > виноградный сахар > тростниковый сахар > вода > хлористый натрий > хлористый калий > хлористый аммоний > хлорноватокислый натрий > азотнокислый натрий > бромистый калий.

2.3.2. Стадии набухания

Процесс набухания идет самопроизвольно, при P и $T = \text{const}$, он сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса (G):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

На рис.4 представлены стадии набухания.

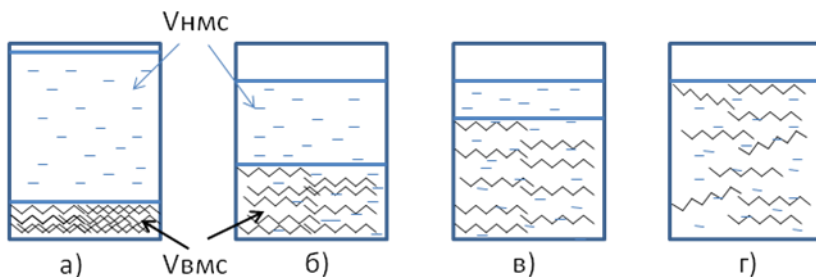


Рис. 4. Различные стадии набухания

Рассмотрим их подробнее.

а) Момент контакта полимера объемом V_{BMC} (заштрихованная область) с растворителем, объемом V_{HMC} .

б) I стадия набухания: происходит специфическое взаимодействие низкомолекулярных молекул растворителя с молекулами полимера – сольватация (а если растворитель – вода, то гидратация). При этом выделяется теплота ($\Delta H_I < 0$), ее называют *теплотой набухания*, а объем системы несколько уменьшается ($\Delta V < 0$):

$$\Delta V = V_I - (V_{\text{ВМС}} + V_{\text{НМС}}) < 0,$$

но объем полимера при этом, конечно же, увеличивается. *Уменьшение объема системы называют КОНТРАКЦИЕЙ*. Она обусловлена сольватацией, причем, чем более прочные связи возникают между полимером и растворителем, тем больше контракция.

Энтропия системы на I стадии мало меняется ($\Delta S_I \approx 0$) или даже $\Delta S_I < 0$, это происходит в том случае, когда сольватация приводит к увеличению жесткости цепи.

Так как $|\Delta H_I| > |T \cdot S_I|$, то $\Delta G_I < 0$. Степень набухания α_I невелика.

Итак, I стадия набухания обусловлена *энтальпийным фактором*.

Основное значение стадии набухания сводится к разрушению связей между отдельными макромолекулами, и возникновения на их месте связей с молекулами растворителя вследствие чего цепи становятся более свободными.

в) II стадия набухания: сольватация уже закончена $\Delta H_{II} \approx 0$, объем всей системы, следовательно, больше не уменьшается, но возрастает энтропия системы ($\Delta S_{II} > 0$), так как молекулы растворителя, диффундируя в фазу полимера, разрыхляют его структурную сетку, тем самым, увеличивая число конформаций:

$$\Delta G_{II} \approx -T \cdot \Delta S_{II} < 0.$$

Таким образом, II стадия набухания обусловлена *энтропийным фактором*. Степень набухания на этой стадии достигает больших значений, вплоть до 2500 – 3000 %.

Ограниченно набухший полимер называется *СТУДНЕМ* (см. гл. 3).

г) Эта стадия соответствует неограниченному набуханию, которое заканчивается переходом молекул полимера в объем растворителя, т.е. образованием раствора полимера.

2.3.3. Тепловой эффект набухания

Он, как было сказано выше, сопровождает I стадию набухания. Теплоты выделяется тем больше, чем более прочные связи возникают между молекулами растворителя и участками полимерной цепи. Поэтому наиболее значительный тепловой эффект наблюдается при набухании полярных полимеров в полярных растворителях.

Различают интегральную теплоту набухания ($q_{\text{инт}}$) и дифференциальную теплоту набухания ($q_{\text{диф}}$).

Интегральная теплота набухания – это общее количество тепла, выделяющееся при набухании 1 г сухого полимера.

Она складывается из трех величин:

$q'_{\text{инт}}$ – теплота, которая затрачивается на разрыв связей между макромолекулами, $q'_{\text{инт}} > 0$;

$q''_{\text{инт}}$ – теплота, которая затрачивается на разрыв связей между молекулами растворителя, $q''_{\text{инт}} > 0$;

$q'''_{\text{инт}}$ – теплота, которая выделяется при взаимодействии макромолекулы с молекулами растворителя, $q'''_{\text{инт}} < 0$.

С учетом знака составляющих величин можно записать:

$$q_{\text{инт}} = q'_{\text{инт}} + q''_{\text{инт}} - q'''_{\text{инт}}.$$

При набухании неполярного полимера в неполярном растворителе абсолютные значения всех трех составляющих близки и невелики, поэтому тепловой эффект набухания близок к нулю.

При набухании полярного полимера в полярном растворителе $|q'''_{\text{инт}}| > |q'_{\text{инт}} + q''_{\text{инт}}|$ и наблюдается заметное выделение тепла.

В кристаллических полимерах величина $q'_{\text{инт}}$ может быть очень большой, особенно, если присутствуют прочные поперечные связи, и тогда набухание идет с трудом или вовсе не происходит.

Дифференциальная теплота набухания – это количество тепла, выделившееся при поглощении 1 г жидкости сухим или уже набухшим полимером.

Дифференциальная теплота набухания зависит от того, в какой степени уже прошло набухание. Она имеет самое большое значение, когда 1 г растворителя поглощается сухим полимером и уменьшается по мере набухания. В качестве примера приведем найденные интерполяцией дифференциальные теплоты набухания для желатина (таблица 2).

Таблица 2

Дифференциальные теплоты набухания желатина ($q_{\text{диф}}$)

Масса воды, поглощенная 1 г желатина, г	0,000 (сухой)	0,005	0,041	0,103	0,242
$q_{\text{диф}}$, кал/г	-228	-222	-186	-142	-86

Абсолютное значение интегральной теплоты набухания увеличивается с ростом степени набухания, достигая постоянного значения при предельном набухании.

Абсолютное значение дифференциальной теплоты набухания уменьшается с ростом степени набухания и становится равной нулю при предельном набухании. На рис. 5 представлены зависимости интегральной и дифференциальной теплот набухания от степени набухания.

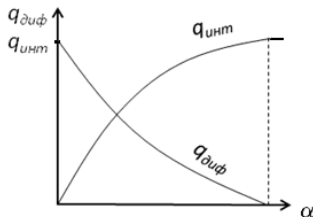


Рис. 5. Зависимости интегральной и дифференциальной теплот набухания от степени набухания.

В таблице 3 приведены интегральные и дифференциальные теплоты набухания некоторых полимеров (по данным Каца и Марка).

Таблица 3

Интегральные и дифференциальные теплоты набухания полимеров (кал/г)

Полимер	Растворитель	$-q_{\text{инт}}$	$-q_{\text{диф}}$ (для сухого полимера)
казеин	вода	25,4	265
древесное волокно	вода	16,9	-
целлюлоза	вода	10,7	390
ацетат целлюлозы	трихлорэтилен	11,4	108
ацетат целлюлозы	бензилхлорид	8,1	76
ацетат целлюлозы	бензиловый спирт	8,2	69
нитрат целлюлозы	муравьиная кислота	6,8	60
нитрат целлюлозы	этиловый спирт	5,5	87

2.3.4. Кинетика ограниченного набухания

Скоростью набухания (v_n) называется изменение степени набухания за единицу времени. Аналитически скорость набухания выражается уравнениями:

$$v_H = \frac{d\alpha}{d\tau} \quad (\text{мгновенная скорость}),$$

$$v_H = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\tau} \quad (\text{средняя скорость}).$$

Измеряется в единицах времени в степени -1 : $[v_H] = [\tau]^{-1}$.

Набухание протекает как реакция первого порядка, так как самой медленной его стадией является диффузия жидкости в структуру полимера и описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(\alpha_\infty - \alpha) \quad (3)$$

где α – степень набухания в момент времени τ ,

α_∞ – максимальная скорость набухания;

k – константа скорости набухания.

Интегрируя уравнение (3), получим:

$$-\ln(\alpha_\infty - \alpha) = k\tau + const \quad (4)$$

При $\tau = 0, \alpha = 0$, следовательно,

$$-\ln(\alpha_\infty - 0) = k \cdot 0 + const$$

$$const = -\ln(\alpha_\infty)$$

Подставив значение $const$ в уравнение (4) получим:

$$-\ln(\alpha_\infty - \alpha) = k\tau - \ln(\alpha_\infty)$$

$$k\tau = \ln(\alpha_\infty) - \ln(\alpha_\infty - \alpha)$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln\left(\frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha}\right) \quad (5)$$

Константу скорости набухания k можно определить и графическим путем. Для этого надо построить график зависимости $\ln\left(\frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha}\right)$ от τ (рис.6).

Это уравнение прямой линии, проходящей через начало координат, тангенс угла наклона которой равен k :

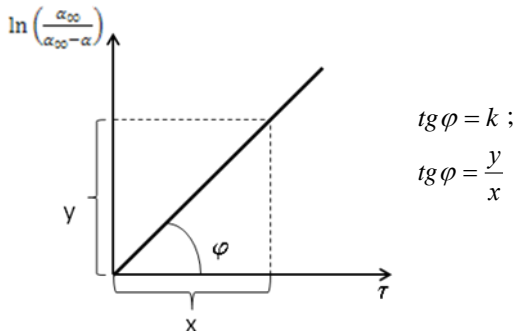


Рис. 6. Зависимость $\ln\left(\frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha}\right)$ от времени (τ)

Для кинетики процесса набухания большое значение имеет количество жидкости, находящееся первоначально в образце полимера. Как показывают опыты, процесс набухания происходит быстрее и точнее следует уравнению (5), в случае тех образцов полимера, которые уже содержат сравнительно большие количества жидкости. Вероятно, это связано с необходимостью исключить из наблюдаемого процесса первую стадию набухания.

Для описания кинетики набухания применяют и различные эмпирические уравнения, например, в технологии

производства спирта процесс набухания зерна описывают уравнением:

$$\alpha = a \cdot \tau^n,$$

где τ – продолжительность набухания, мин; a и n – эмпирические коэффициенты, зависящие от культуры зерна.

Ниже приводятся данные по набуханию зерна различных культур при 90 °С в течение 60 минут (табл.4, где v_n – начальная скорость набухания).

Таблица 4

Набухание зерна различных культур

Зерновая культура	Рожь	Пшеница	Овес	Просо	Ячмень	Кукуруза
α	1,01	0,76	0,70	0,67	0,60	0,55
$v_n \cdot 10^{-2}, \text{ мин}^{-1}$	1,70	1,27	1,17	1,12	1,00	0,91

Установлено, что с повышением температуры на 10 °С (в интервале 70 – 90 °С) скорость набухания возрастает приблизительно в 2 раза.

2.3.5. Значение набухания

Набухание играет важную роль в ряде процессов нашей повседневной жизни и производства. Приготовление пищи сопряжено с предварительным набуханием продуктов: муки, круп, зерен, мяса, рыбы. Способность кожи, разного рода тканей растягиваться при набухании и сокращаться при высыхании позволяет, придавая им различные формы, изготавливать обувь и платье. Набухание является необходимым этапом в производстве клеящих материалов, лаков, фото- и киноплёнок, пищевых продуктов и др.

Наконец, набуханием сопровождается ряд физиологических процессов у животных и растений. Введенное

в почву зерно, перед проращиванием сначала набухает; процесс пищеварения связан с предварительным набуханием пищи (почему и вредна еда «в сухомятку».) Образование опухолей, сокращение мышц и другие процессы в нашем организме либо непосредственно связаны с набуханием, либо протекают в среде набухшего студня.

2.4. Свойства растворов ВМС

Растворение ВМС является *самопроизвольным процессом* и приводит к уменьшению свободной энергии системы; если растворение происходит при постоянных давлении и температуре $\Delta G < 0$. Это связано с тем, что при растворении $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$ и при любом знаке ΔH имеет место уменьшение свободной энергии Гиббса. Увеличение энтропии ($\Delta S > 0$) при растворении происходит не только вследствие смещения молекул ВМС с молекулами растворителя, но главным образом за счет того, что в растворенном состоянии молекулы ВМС приобретают значительно большее число конформаций, чем в твердом состоянии. Таким образом, растворение ВМС сопровождается самопроизвольным диспергированием вещества.

Так как растворение ВМС сопровождается уменьшением свободной энергии, растворы ВМС являются *термодинамически устойчивыми* и не требуют присутствия стабилизаторов. Более того, растворы ВМС сами часто используются как стабилизаторы дисперсных систем.

Растворы ВМС представляют собой *истинные растворы*, состоящие из *отдельных* очень больших молекул, по размерам часто превосходящих коллоидные частицы.

Указанные свойства отличают растворы ВМС от коллоидных растворов.

Вместе с тем, следует отменить, что в «плохих» растворителях молекулы ВМС свертываются в компактные клубки, при этом возникает межфазная поверхность, т.е. система становится *гетерогенной*. Также в концентрированных растворах вследствие межмолекулярного взаимодействия

возникают ассоциаты молекул, которые можно рассматривать как зародыши второй фазы.

Рассмотрим некоторые свойства растворов полимеров.

2.4.1. Осмос. Осмотическое давление

Осмос это явление самопроизвольного перехода молекул растворителя через мембрану в раствор.

Мембрана – полупроницаемая перегородка, отделяющая раствор от чистого растворителя, через нее могут проходить только молекулы растворителя, для молекул растворенного вещества она непроницаема.

Количественно этот процесс характеризуется осмотическим давлением ($P_{осм}$), т.е. давлением, которое нужно приложить к раствору, чтобы препятствовать переходу растворителя в раствор.

Осмотическое давление разбавленных растворов низкомолекулярных веществ (НМВ) подчиняется закону Вант-Гоффа:

$$P_{осм} = \frac{m}{M \cdot V} RT$$

где $\frac{m}{M \cdot V} = C$, моль/дм³; C – молярная концентрация, моль/дм³;

m – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; V – объем раствора, дм³; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К.

Осмотическое давление растворов значительно выше, чем это следует из *закона Вант-Гоффа*. Объясняется это тем, что макромолекула благодаря гибкости ведет себя в растворе как несколько более коротких молекул, т.е. что роль кинетического элемента играет уже не макромолекула, а ее сегмент. Понятно, что чем более гибка молекула, тем при прочих равных условиях осмотическое давление выше и тем больше оно отклоняется от значения, вычисленного по уравнению Вант-Гоффа. Кроме того, с повышением концентрации осмотическое давление возрастает

криволинейно и в большей степени, чем следует из закона Вант-Гоффа. Это объясняется тем, что при повышении концентрации возрастает число сегментов, на которые условно можно разделить гибкую молекулу. Для описания концентрационной зависимости осмотического давления используется уравнение:

$$P_{осм} = \frac{CRT}{M} + bC^2,$$

где b – вириальный коэффициент, значение его можно вычислить по экспериментальной зависимости $\frac{P_{осм}}{C} = f(C)$.

На осмотическое давление в достаточно концентрированных растворах полимеров может существенным образом влиять способ приготовления раствора. Предварительное нагревание и перемешивание способствует повышению осмотического давления, а охлаждение или длительное выдерживание раствора приводит к понижению давления. Причина этих явлений заключается в образовании ассоциатов или даже пространственных сеток макромолекул, уменьшающих число условных сегментов, и их разрушении при перемешивании или нагревании раствора.

2.4.2. Диффузия и седиментация

Вследствие большого размера макромолекул растворы полимеров по своей малой диффузионной способности близки к типичным коллоидным растворам.

Малая диффузия полимерных молекул дала возможность растениям накапливать пищевой резерв в виде полифруктозанов, которые получают в растениях путем поликонденсации фруктозы. Фруктоза не может накапливаться в растениях, так как, будучи низкомолекулярным соединением, она быстро диффундирует через клеточные мембраны. Полифруктозаны являются высокомолекулярными соединениями, которые с большим трудом проникают через стенки клеток, либо не проникают вовсе; поэтому они накапливаются легко. В критических ситуациях растения могут

быстро заставить полифруктозаны разложиться до фруктозы, которая легко транспортируется через растение.

Несмотря на малый коэффициент диффузии, растворы высокомолекулярных соединений обладают, как правило, высокой седиментационной устойчивостью, чему значительно способствует обычно малая плотность растворенного полимера.

2.4.3. Оптические свойства

Оптические свойства растворов высокомолекулярных соединений зависят, в первую очередь, от конформаций, которые молекулы полимера принимают в растворе.

Если молекулы полимера находятся в растворе в развернутом состоянии: в виде вытянутых и гибких макроцепей, то они соизмеримы с длиной волны белого света только по длине, а в двух других направлениях соответствуют размерам обычных молекул, следовательно, гораздо меньше. Поэтому такие молекулы не видны в ультрамикроскоп. Светорассеяние таких разбавленных растворов незначительно. При увеличении концентрации оно возрастает. Светорассеяние концентрированных растворов полимеров обусловлено их неоднородностью, возникающей вследствие непрерывных небольших отклонений концентрации, которые вызывают, в свою очередь, отклонения (*флуктуации*) показателя преломления от его среднего значения.

Когда молекула полимера принимает форму максимально плотного клубка, что характерно, например, для молекулы белка в изоэлектрическом состоянии (см. разд. 2.5.), то она становится соизмерима с длиной волны белого света по всем трем направлениям (длине, ширине и высоте). Это приводит к значительному возрастанию оптической плотности, светорассеяния, мутности раствора полимера.

Растворы полимеров помимо светорассеяния обнаруживают способность избирательно поглощать световые лучи. По ультрафиолетовым и инфракрасным спектрам поглощения можно судить о строении полимера – наличии в его молекулах определенных атомных групп, сопряженных двойных связей и т.д.

2.4.4. Вязкость

Вязкость раствор, содержащих макромолекулы, обычно выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений и лиофобных зольей тех же концентраций. Так вязкость 1 %-го раствора каучука в бензоле почти в 18 раз больше вязкости чистого бензола. Это объясняется особенностями гидродинамики систем, содержащих вытянутые и гибкие молекулы и наличием в них ассоциатов.

Разбавленные растворы полимеров

Разбавленными растворами полимеров обычно называют растворы, в которых концентрация полимера не превышает 1 г / 100 мл и можно пренебречь взаимодействиями между молекулами полимера. Вязкость таких разбавленных растворов определяется, следовательно, вкладом растворителя и растворенного вещества.

Разность между вязкостью раствора η и вязкостью растворителя η_0 является мерой вклада единичных (т.е. не связанных друг с другом) молекул растворенного вещества в вязкость раствора. Часто пользуются *относительной вязкостью* – величиной безразмерной:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Удельной вязкостью раствора ($\eta_{\text{уд}}$) называется приращение вязкости (вызванное добавлением к растворителю полимера), отнесенное к вязкости чистого растворителя:

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

Вязкость раствора растет, кроме того, при увеличении концентрации (C) растворенного вещества, это учитывается с помощью приведенной вязкости.

Приведенная вязкость ($\eta_{прив}$) – это отношение удельной вязкости к концентрации:

$$\eta_{прив} = \frac{\eta_{уд}}{C}, \quad [C]^{-1}$$

Удельная вязкость имеет размерность обратную размерности концентрации.

С увеличением концентрации относительная, удельная и приведенная вязкости даже разбавленных растворов возрастают.

Зависимость приведенной вязкости ($\frac{\eta_{уд}}{C}$) от концентрации в разбавленных растворах ($c < \frac{1g}{100мл}$) описывается уравнением прямой линии, не проходящей через начало координат:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = a_1 + a_2 \cdot C$$

где a_1 и a_2 – постоянные, независящие от концентрации.

Значения их можно определить из графика зависимости $\frac{\eta_{уд}}{C}$ от концентрации (рис. 7).

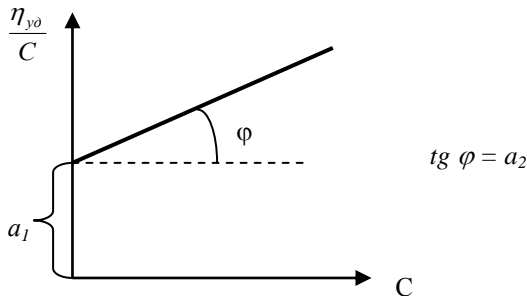


Рис. 7. Зависимость $\frac{\eta_{уд}}{C}$ от концентрации

Таким образом, a_1 – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат; a_2 – тангенс угла наклона прямой.

$$\text{Очевидно, что } a_1 = \left(\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{вд}}}{C} \right).$$

Эта величина, не зависящая от концентрации раствора и являющаяся предельным значением приведенной вязкости, называется *ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТЬЮ* раствора $[\eta]$:

$$[\eta] = \left(\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{вд}}}{C} \right)$$

Очевидно, что при экстраполяции к нулевому значению концентрации исключается взаимодействие между молекулами. Характеристическая вязкость отражает гидродинамическое сопротивление потоку молекул данного полимера и непосредственно зависит от молекулярной массы полимера (M) и формы макромолекул.

Характеристическая вязкость $[\eta]$, как и $\eta_{\text{вд}}$, имеет размерность, обратную концентрации. Значение характеристической вязкости полимера 240 см³/г означает, что 1 г полимера занимает в растворе 240 см³. В твердом состоянии такое же количество полимера занимает гораздо меньший объем (около 1 см³/г, если плотность полимера примерно 1 г/см³).

Связь между характеристической вязкостью $[\eta]$ и молекулярной массой полимера обычно описывается эмпирическим уравнением Марка-Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где K и α – константы, характерные для исследуемого полимера в данном растворителе. Их значения для каждой системы полимер – растворитель находятся эмпирически, путем подстановки в уравнение:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \cdot \lg M,$$

найденного значения $[\eta]$ и молекулярной массы (M), определенной другим, не зависимым от этого, методом.

K – величина, постоянная для растворов полимергомологов в данном растворителе.

α – величина, характеризующая форму молекул в растворе и связанная с гибкостью цепи. Она отражает форму и плотность клубка макромолекулы, которые, в свою очередь, зависят от природы растворителя и гидродинамического взаимодействия в объеме клубка. Значения ее лежат в пределах от 0,5 до 1,0. Чем лучше полимер растворяется в данном растворителе, тем сильнее он сольватирован, тем меньше участки молекулярной цепи взаимодействуют друг с другом, тем более вытянуты макромолекулы и тем выше вязкость раствора. В плохом растворителе макромолекулы мало сольватированы, участки макромолекулы взаимодействуют друг с другом, молекула сворачивается в плотный клубок. Вязкость при этой же концентрации оказывается значительно меньше.

Таким образом, чем больше величина α , тем лучше растворитель. В таблице 5 приведены значения констант K и α для некоторых полимеров.

Таблица 5

Константы K и α в уравнении Марка-Хаувинка

Полимер	Растворитель	Температура раствора, °C	$K \cdot 10^4$	α	Диапазон молекулярных масс, $M \cdot 10^{-3}$
1	2	3	4	5	6
Полиэтилен	декалин	100	10,5	0,63	23-35
Полипропилен	–	135	1,0	0,80	110-1100
Полиизобутилен	толуол	25	8,7	0,56	110-340
Полибутадиен	бензол	32	1,0	0,77	143-1640
Бутилкаучук	бензол	25	69,0	0,50	1,1-500
Полистирол	циклогексан	34	8,2	0,50	4,7-6270
Поливиниловый спирт	вода	25	5,95	0,67	11,6-195

Продолжение таблицы 5

Полимер	Растворитель	Температура растворения, °С	$K \cdot 10^4$	α	Диапазон молекулярных масс, $M \cdot 10^{-3}$
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Полиакриламид	вода	25	0,63	0,80	10-5000
Полиметилметакрилат	этилацетат	35	4,79	0,60	38,1-455
Поливинилацетат	ацетон	50	2,80	0,67	77-850
Натуральный каучук	толуол	25	2,80	0,67	40-1500
Ацетилцеллюлоза	ацетон	25	1,59	0,82	
Метилцеллюлоза	вода	25	2,80	0,62	
Оксиэтилцеллюлоза	вода	25	3,70	0,80	
Полиметилметакрилат	хлороформ	20	0,49	0,82	56-980

Концентрированные растворы полимеров

Концентрированными принято называть растворы, в которых нельзя пренебречь взаимодействием между макромолекулами. Это взаимодействие приводит к резкому увеличению вязкости по сравнению с вязкостью чистого растворителя. Вязкость для этих растворов не является величиной постоянной, а зависит от разных факторов. Отметим наиболее значимые:

- 1) величина градиента скорости;
- 2) температура;
- 3) присутствие примесей.

Рассмотрим их влияние более подробно.

1. Зависимость вязкости от градиента скорости

С ростом градиента скорости вязкость раствора падает, постепенно приближаясь к некоторому пределу (η_{\min}). Это обусловлено следующими факторами.

1. При течении раствора длинноцепные молекулы, находящиеся в растворе в виде клубков, распрямляются и

ориентируются по направлению течения, тем самым уменьшается гидродинамическое сопротивление потоку, такое же ориентирование происходит и в разбавленных растворах, но из-за малой концентрации макромолекул его вклад в вязкость пренебрежимо мал. При больших градиентах скоростей может происходить даже разрыв макромолекул (деполимеризация).

2. В результате взаимодействия макромолекул могут возникать ассоциаты или даже обрывки пространственной сетки, сильно мешающие течению. По мере ускорения течения эти структуры постепенно разрушаются, что понижает сопротивление потоку, а, следовательно, и вязкость раствора.

2. Зависимость вязкости от температуры

Эта зависимость неоднозначна. Повышение температуры увеличивает интенсивность движения сегментов, что препятствует образованию структур (или способствует разрушению уже существующих) тем самым, понижая вязкость. Кроме того, при повышении температуры понижается истинный коэффициент внутреннего трения, что также понижает вязкость раствора.

Однако, если раствор содержит длинные неразветвленные макромолекулы, с повышением температуры вязкость может возрастать из-за увеличения интенсивности движения сегментов, препятствующих ориентации макромолекул в потоке.

3. Зависимость вязкости от присутствия примесей

Небольшие количества некоторых веществ, добавленные в растворы полимеров, могут значительно изменять вязкость этих растворов, причем как ее повышая, так и понижая, в зависимости от механизма своего действия в растворе.

Повышение вязкости растворов полимеров при введении в них различных добавок связано или с увеличением взаимодействия макромолекул друг с другом в результате освобождения под влиянием примесей активных мест на макромолекулярных цепях, или образованием химических связей между молекулами полимера и примесей. Например, при

добавлении в растворы эфиров целлюлозы солей алюминия, железа, свинца, кальция, магния и цинка вязкость повышается.

Понижение вязкости происходит в том случае, когда примеси оказывают деструктивное действие на макромолекулы (так действуют аммиак, альдегиды, кислоты и др.) или взаимодействуют с активными группами макромолекул, тем самым ослабляя их взаимодействие друг с другом, а следовательно и вязкость раствора.

2.5. Полиэлектролиты

Полиэлектролитами называются ВМС, способные в растворе диссоциировать с образованием высокомолекулярного иона.

В зависимости от природы содержащихся в полимере групп полиэлектролиты можно разделить на три вида:

1. Полиэлектролиты, содержащие кислотную группу, например, $-\text{COO}^-$ или $-\text{OSO}_3^-$.

Примером поликислот является пектин – растительный полисахарид, построенный из мономеров галактурановой кислоты, соединенных альфа-1,4-гликозидной связью, идеальную формулу которых можно представить следующим образом:

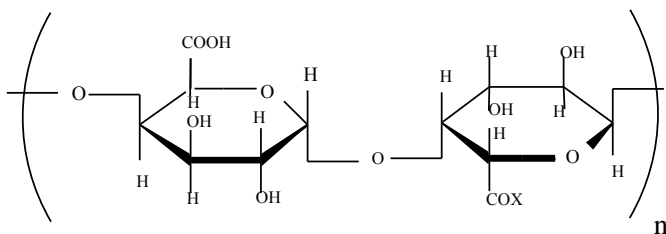


Рис. 8. Поли- $\alpha(1-4)$ -D-галактурановая кислота (X=OH или OCH_3) (идеальная структура)

Обозначим пектин П–COOH.

Карбоксильные группы пектинов диссоциируют с образованием катионов водорода и полианиона:



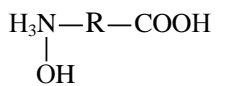
2. Полиэлектролиты, содержащие основную группу, например, $-\text{NH}_3^+$. Такие вещества в природе не встречаются, но могут быть синтезированы.

3. Полиэлектролиты, содержащие одновременно как кислотную, так и основную группы (*полиамфолиты*). Сюда относятся белки, содержащие группы $-\text{COO}^-$ и $-\text{NH}_3^+$.

Все высокомолекулярные электролиты растворяются в полярных растворителях.

2.5.1. Белки

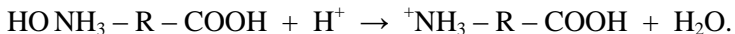
Как говорилось выше (разд. 2.1), белки – это полимеры аминокислот. В самом общем виде молекулу белка можно представить формулой:



в которой указана группа, обеспечивающая *основные свойства* $-\text{NH}_3\text{OH}$, и группа, обеспечивающая *кислотные свойства* $-\text{COOH}$, вся остальная часть молекулы белка обозначена "R".

Следует отметить, что ионогенные группы могут располагаться не только на концах макромолекулы, но и в виде коротких боковых цепей, распределенных по всей длине макромолекулы. Плотность расположения ионогенных групп в белках высока (одна карбоксильная или одна аминогруппа на 6-8 аминокислотных остатков), однако возможны и полиэлектролиты с более высокой плотностью ионогенных групп – до одной группы на одно звено цепи.

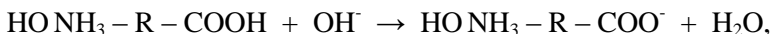
В кислой среде (HCl) подавлена ионизация карбоксильных групп, белок ведет себя как слабое основание:



Молекула приобретает положительный заряд. Так как между одноименно заряженными группами, распределенными по всей длине молекулы, действуют силы отталкивания, молекула белка в кислой среде будет стремиться развернуться.

Однако при большом избытке кислоты из-за наличия большого количества хлорид-ионов степень ионизации соединения $\text{Cl NH}_3 - \text{R} - \text{COOH}$ будет понижаться и молекула снова свернется в более плотный клубок.

В щелочной среде (NaOH) из-за большого количества гидроксид-ионов, ионизация групп $\text{HO NH}_3 -$ подавлена, и белок ведет себя как слабая кислота:



приобретая отрицательный заряд. И в этом случае цепная молекула стремится развернуться вследствие электростатического отталкивания групп COO^- .

При большом избытке щелочи из-за большого количества ионов Na^+ заряд будет уменьшаться, и молекула будет находиться в форме клубка.

Таким образом, как в кислой, так и в щелочной средах молекулы белка обладают *нескомпенсированным зарядом* разного знака. Регулируя pH белкового раствора можно добиться перевода белка в *изоэлектрическое состояние*.

Изоэлектрическим состоянием белка называется состояние белковой молекулы, при котором ее положительные и отрицательные заряды взаимно скомпенсированы.

Молекулу белка в изоэлектрическом состоянии можно считать нейтральной, хотя в ней имеются ионизированные группы.

Условно молекулу белка в изоэлектрическом состоянии можно изобразить так:



Изоэлектрическая точка белка (ИТБ) – это значение рН, при котором белок переходит в изоэлектрическое состояние.

Так как белок чаще всего является более сильной кислотой, чем основанием, его ИТБ лежит при $pH < 7$. Иначе говоря, для достижения изоэлектрического состояния в растворе должен находиться некоторый избыток кислоты для подавления ионизации кислотных групп. Так как в ИТБ число ионизированных основных и кислотных групп одинаково, гибкая макромолекула сворачивается в клубок.

Например, изоэлектрическая точка казеина (основного белка молока) составляет 4,6–4,7. Гидратация казеина в этих условиях проявляется слабо и наблюдается самая низкая его стабильность в водном растворе. Силы электростатического отталкивания минимальны, это приводит к тому, что молекулы в изоэлектрическом состоянии объединяются в крупные агрегаты и выпадают в осадок. При этом осаждение является обратимым, то есть при определенных условиях их снова можно перевести в раствор. Свойство казеина осаждаться в изоэлектрической точке используют при производстве всех кисломолочных продуктов и сыров, а также для получения казеина из обезжиренного молока, как сырья в самых различных производствах (казеиновые клеи, искусственные продукты питания и т.д.).

Существует определенная зависимость между значением изоэлектрической точки белка и константами диссоциации его как кислоты (K_K) и как основания (K_O), она выражается уравнением Михаэлиса:

$$[H^+]_J = \sqrt{\frac{K_K \cdot K_w}{K_O}}$$

где K_w – ионное произведение воды; $[H^+]_J$ – концентрация ионов водорода в растворе, в котором белок находится в изоэлектрическом состоянии.

Для некоторых белков K_K и K_O известны, например, для гликоля $K_K = 1,5 \cdot 10^{-10}$ и $K_O = 1,1 \cdot 10^{-12}$, тогда:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1,5 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-14}}{1,1 \cdot 10^{-12}}} = 1,17 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{ИТБ} = -\lg 1,17 \cdot 10^{-6} = 5,93$$

Изоэлектрическая точка может принимать различные значения в зависимости от природы белка, некоторые из них приведены в таблице 6.

Таблица 6

Изоэлектрические точки различных белков (ИТБ)

Белок	ИТБ
Казеин	4,6
Желатин	4,7
Альбумин яйца (белок яйца)	4,8
Гемоглобин	6,8
Глобулин	5,4
Глиадин пшеницы	9,8
Цитрохром С	10,6

2.5.2. Методы определения изоэлектрической точки белка

Изоэлектрическая точка является основной электрохимической константой полиамфолита. Ее можно определить путем исследования зависимости от рН свойств, определяющихся зарядом, а отсюда и формой полимера в растворе. К таким свойствам относятся: вязкость, набухание, осмотическое давление, светорассеяние, электрофоретическая подвижность. На кривых, характеризующих зависимость этих свойств от рН, в изоэлектрической точке обнаруживается четко выраженный экстремум. Рассмотрим эти методы подробнее.

1. Определение изоэлектрической точки белка по вязкости его растворов

Устанавливается зависимость вязкости раствора от рН раствора. Вязкость раствора белка зависит от формы растворенных молекул. В изоэлектрическом состоянии молекула сворачивается в максимально плотный клубок, причем плотность его вследствие сил притяжения между разноименно заряженными группами будет больше той плотности, которая отвечает наиболее статистически вероятной форме молекулы (т.е. обеспечивающей максимальную энтропию в этих условиях).

Такая конформация молекулы белка обеспечивает минимальную вязкость раствора. Увеличение или уменьшение рН раствора по сравнению с его значением в изоэлектрической точке приводит к разворачиванию клубка (увеличению его объема), а следовательно, к увеличению вязкости раствора. Однако в достаточно кислом или щелочном растворе (т.е. при достаточно большом удалении от изоэлектрической точки) степень диссоциации молекулы понижается, и она снова стремится свернуться в клубок, это приводит к уменьшению вязкости раствора. Таким образом, зависимость от рН раствора ($\eta = f(\text{pH})$) имеет седлообразный характер: два максимума и один минимум.

2. Определение изоэлектрической точки белка по степени набухания

В этом случае устанавливается зависимость степени набухания от рН раствора. Эта зависимость, как и в предыдущем случае, имеет седлообразный вид, минимум которого соответствует изоэлектрической точке белка, так как в состоянии плотного клубка молекула менее всего способна к набуханию.

3. Осмометрический метод определения изоэлектрической точки белка

Зависимость величины осмотического давления ($P_{\text{осм}}$) от рН раствора также имеет седлообразный характер с минимумом в изоэлектрической точке. Благодаря гибкости молекула

полимера ведет себя в растворе как несколько более коротких молекул (сегментов), то есть роль кинетического элемента играет уже не макромолекула, а ее часть – сегмент. Понятно, что чем более гибка молекула, тем большее число сегментов она представляет, следовательно, тем выше, при прочих равных условиях, осмотическое давление. В изоэлектрическом состоянии молекула свернута в плотный клубок, поэтому обладает самой малой гибкостью, имеет минимальное число сегментов, играющих роль кинетических единиц, а следовательно, и минимальное осмотическое давление. При значениях рН выше или ниже изоэлектрической точки полиион разворачивается и это обуславливает увеличение числа его движущихся сегментов, а следовательно, и рост осмотического давления.

4. Оптический метод определения изоэлектрической точки белка

В этом случае устанавливается зависимость мутности (τ) или оптической плотности (D) от рН раствора. Зависимость эта имеет вид перевернутого седла: максимум с двумя минимумами по обеим сторонам. Изоэлектрическая точка соответствует его максимуму, так как в состоянии плотного клубка молекула белка в наибольшей степени препятствует прохождению света через раствор полимера.

5. Метод потенциометрического титрования или электрофореза

В изоэлектрическом состоянии электрофоретическая подвижность (U) полииона равна нулю. Для нахождения изоэлектрической точки измеряют подвижность полиионов при различных значениях рН и затем путем интерполяции находят значение рН, при котором $U = 0$. Пример такого нахождения ИТБ для гемоглобина приведен на рис. 9.

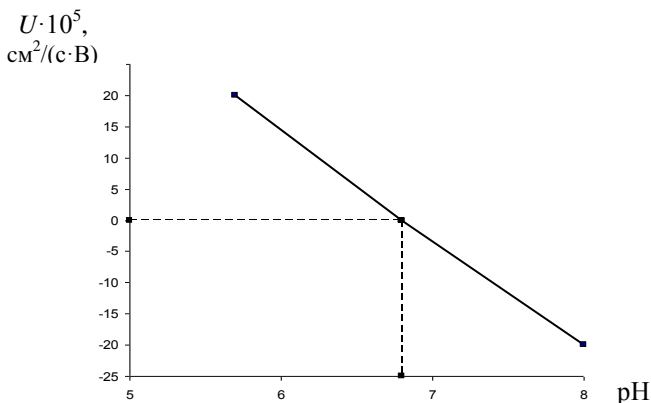


Рис. 9 . Зависимость электрофоретической подвижности U гемоглобина от pH среды

2.5.3. Влияние индифферентных электролитов на устойчивость полиэлектролитов в растворе

На форму макромолекул влияет не только pH среды, но и введение в раствор индифферентного электролита. Небольшое количество электролита подавляет ионизацию ионогенных групп и приводит к тому, что форма макромолекул приближается к наиболее статистически вероятным конформациям.

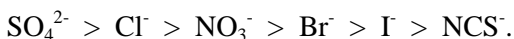
При введении больших количеств электролитов наблюдается выделение ВМС из раствора, однако это явление не следует отождествлять с коагуляцией лиофобных зольей. Последняя подчиняется закону Шульце-Гарди и является обычно процессом необратимым. Выделение ВМС из раствора объясняется уменьшением растворимости полимера в концентрированном растворе электролита и является процессом обратимым. После удаления электролита из осадка промыванием или диализом ВМС снова переходит в раствор.

Процесс выделения ВМС из концентрированных растворов электролитов называется высаливанием.

Как правило, высаливающее действие ионов изменяется соответственно тому порядку, в котором они стоят в *лиотропном ряду*. Так, катионы по мере *уменьшения* их высаливающего действия могут быть расположены в ряду:



Для анионов ряд имеет вид:



Взаимосвязь между высаливающим действием и местом иона в лиотропном ряду вполне понятна: чем больше ион способен связывать растворитель, тем больше он будет уменьшать способность среды растворять ВМС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Макромолекулы ВМС представляют собой гигантские образования, состоящие из сотен и тысяч атомов, химически связанных между собой.

Все ВМС по происхождению можно разделить на природные, образующиеся при биохимическом синтезе, и синтетические, получаемые химическим путем в результате реакции полимеризации, поликонденсации или сополимеризации.

В зависимости от строения полимерной цепи ВМС делятся на линейные, разветвленные и пространственные.

Подобно истинным растворам низкомолекулярных веществ растворы ВМС образуются самопроизвольно и являются термодинамически устойчивыми. В этом состоит их отличие от лиофобных коллоидных систем. Термодинамическая устойчивость обусловлена благоприятным соотношением энтальпийного и энтропийного факторов.

ВМС обладают рядом свойств, характерных для дисперсных систем: они способны образовывать ассоциаты, размер которых соизмерим с размерами частиц золей (1–

100 нм); рассеивают свет; способствуют образованию эмульсий, суспензий и пен; для них характерны диффузия и броуновское движение. В то же время, в отличие от лиофобных золей в растворах ВМС отсутствует гетерогенность, т.е. нет большой межфазной поверхности.

Специфическим свойством, присущим только ВМС, является набухание при взаимодействии с растворителем. Набухание может быть ограниченным и неограниченным. Последнее приводит к растворению полимера.

Существует большое количество ВМС, которые в растворе диссоциируют с образованием высокомолекулярных ионов, они называются полиэлектролитами. В зависимости от природы ионогенных групп полиэлектролиты могут быть катионными, анионными и амфотерными. Последние содержат в своем составе одновременно кислотные и основные группы. В зависимости от рН среды они диссоциируют как кислоты или как основания.

Состояние, при котором положительные и отрицательные заряды в молекуле белка скомпенсированы, называется изоэлектрическим, а значение рН, при котором молекула переходит в изоэлектрическое состояние, называется изоэлектрической точкой белка.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие соединения называются высокомолекулярными?
2. Как их можно классифицировать по происхождению, по строению молекул?
3. В чем состоят сходство и различия между растворами низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений?
4. Почему растворы ВМС являются термодинамически устойчивыми?
5. В чем состоят сходство и различия между растворами ВМС и коллоидными растворами?
6. Какой процесс называется набуханием, и какой величиной оно характеризуется?

7. В чем состоят особенности ограниченного и неограниченного набухания?
8. Как изменяются энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса при набухании?
9. Какие ВМС называются полиэлектролитами?
10. На какие группы делятся полиэлектролиты?
11. Каково строение молекулы белка?
12. Как диссоциирует молекула белка в кислой и щелочной среде?
13. Что называется изоэлектрической точкой белка? Как ее определяют?

Закончив изучение главы 2, Вы должны знать:

- особенности растворов ВМС, их сходство и различия с растворами низкомолекулярных веществ и солей;
- характер диссоциации разных типов полиэлектролитов в водных растворах;
- стадии набухания;
- факторы, влияющие на набухание;
- методы определения изоэлектрической точки белка;
- влияние рН среды на устойчивость белка в растворе;
- уравнение кинетики ограниченного набухания.

ГЛАВА 3. СТУДНИ. СТУДНЕОБРАЗОВАНИЕ

Студни – это структурированные системы полимер – растворитель, характеризующиеся большими обратимыми деформациями при практически полном отсутствии вязкого течения.*

3.1. Классификация студней

Студни отличаются от вязкотекучих растворов полимеров такой же концентрации наличием в них структуры, которая и приводит к тому, что вместо течения развиваются обратимые деформации.

Структура – это пространственное взаимное расположение составных частей системы, в нашем случае – молекул полимера.

Структуры в студнях весьма разнообразны, но, тем не менее, все студни можно разделить на два вида, основываясь на истории их образования (рис. 10).

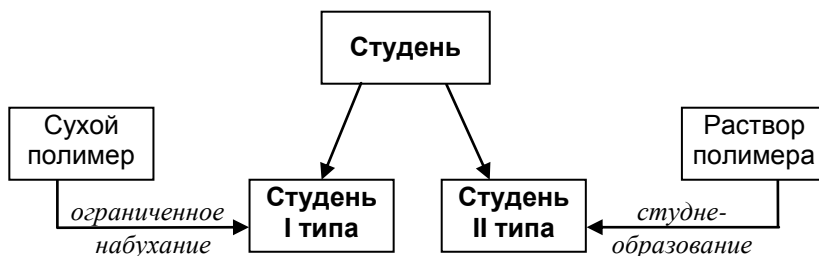


Рис. 10. Классификация студней

* Деформация – это относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность.

Таким образом, если студень получают из сухого полимера путем ограниченного набухания, то он относится к *студню первого типа*. Если студень получают из раствора полимера в результате студнеобразования (*желирования*), то он относится к *студню второго типа*.

Студни первого типа

Их можно условно рассматривать как *однофазные системы*. Это термодинамически равновесные системы, так как набухание химически сшитого сухого полимера идет до тех пор, пока не установится равновесие между набухшим полимером и растворителем. В ходе набухания жесткая структура сухого полимера видоизменяется, связи между молекулярными цепями и звеньями ослабевают. Изменение в степени набухания происходит только при изменении температуры или природы растворителя. Более подробно процесс ограниченного набухания рассмотрен в главе 2.

Студни первого типа обладают высоким *пределом текучести*, соизмеримым с напряжением, при котором происходит разрушение химических связей. Под действием большого напряжения сдвига в таких структурах происходит одновременный разрыв химических связей в основных цепях и между цепями, т.е. *механическая деструкция* полимера.

Напоминаем, что *предел текучести* (P_T) – это *минимальное напряжение сдвига, при достижении которого в системе начинает развиваться деформация. Чем больше P_T , тем прочнее структура.*

При нагревании химические связи между макромолекулами не разрушаются, поэтому эти студни не плавятся. Нагревание выше определенной температуры приводит, вследствие *термической деструкции*, к разрушению всей системы.

Типичным примером студней первого типа являются ионообменные смолы, степень набухания которых находится в прямой зависимости от степени сшивки пространственной сетки. Свойства этих студней схожи со свойствами полимеров, из которых они получены.

Студни второго типа

В отличие от студней первого типа они характеризуются отчетливо выраженным *двухфазным состоянием*. Студни второго типа возникают в результате распада однофазных (гомогенных) растворов полимеров на две фазы. *Первая фаза* содержит большое количество полимера, связанного между собой, и образует непрерывный каркас (структуру). *Вторая фаза* – раствор с очень низкой концентрацией полимера, включенный в этот каркас в виде дисперсии (капелек жидкости, находящейся в сетках структуры).

Практически все пищевые технологии в той или иной степени связаны с получением, преобразованием или разрушением студней именно второго типа. Важно знать закономерности перехода раствора полимера (бесструктурной системы) в студень (твердообразную структурированную систему), знать основные свойства таких студней. Этому мы посвятим остальную часть главы, причем в дальнейшем студни второго типа будем называть для краткости просто студни, опуская слова "второго типа".

3.2. Студнеобразование

Процесс образования студней – *студнеобразование* (желирование) – есть не что иное, как процесс появления и постепенного упрочнения в застудневающей системе пространственной сетки.

Пространственную сетку образуют молекулы полимера, связанные друг с другом и поэтому распределенные по объему системы в определенном порядке.

Студнеобразование является *самопроизвольным процессом*, так как сопровождается уменьшением свободной энергии системы за счет образования связей между молекулами полимера. Эти связи имеют химическую или близкую к химической (водородную) природу. Связи в студнях возникают не только на концах макромолекул, но и между любыми их участками, где имеются группы, способные взаимодействовать между собой.

3.2.1. Факторы, влияющие на процесс студнеобразования

На процесс студнеобразования влияют следующие факторы:

- концентрация ВМС в растворе;
- форма, размер и природа молекул ВМС;
- температура;
- время;
- рН среды;
- присутствие индифферентных электролитов;
- присутствие неэлектролитов.

Влияние концентрации ВМС

Застудневанию растворов ВМС всегда способствует повышение концентрации раствора, так как при этом возрастает частота столкновений между макромолекулами или их участками и увеличивается число связей, образующихся в единице объема.

Сильно разбавленные растворы не способны к студнеобразованию. Для того, чтобы оно происходило, концентрация раствора должна быть выше некоторой определенной величины.

*Минимальная концентрация полимера, необходимая для образования студня, называется **критической концентрацией студнеобразования (ККС)**.*

Ее величина зависит от свойств самого полимера, растворителя, температуры и других условий. Для некоторых веществ она может быть очень невелика. Так растворы желатина способны образовывать студни при комнатной температуре уже при концентрации 1 %, агар-агар – 0,2 %. Как правило, твердость получаемого студня тем больше, чем больше концентрация исходного раствора.

Влияние формы, размера и природы макромолекул

Макромолекулы не только имеют большие размеры, но, и это чрезвычайно важно, обладают гибкостью полимерных

цепей, которая обеспечивает способность принимать большое число конформаций: от абсолютно растянутого состояния до тугого клубка. Естественно, число связей, которые образует данная макромолекула с другими макромолекулами, зависит от формы молекулы: чем более она распрямлена, тем легче доступ к тем ее частям, которые могут вступать во взаимодействие.

Следовательно, для студнеобразования необходимы условия, при которых макромолекула не свертывается в клубок. Макромолекулы, имеющие вытянутую форму, образуют студни даже в очень разбавленных растворах. Так, агар-агар образует студень при содержании сухого вещества 0,2 %, а желатина – 1 %. В морских медузах, представляющих собой "живой студень", количество воды доходит до 99 %. Однако 3 %-ный раствор натурального каучука переходит в студень только при температуре $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$. Плохое застуднение растворов каучука объясняется отсутствием в его молекулах полярных групп, способных, вступая друг с другом в контакт, образовывать достаточно прочную связь.

Влияние температуры

Температура очень сильно влияет на студнеобразование. Повышение температуры, если только при этом в системе не происходит необратимых химических изменений, обычно препятствует застуднению из-за возрастания интенсивности теплового движения сегментов и уменьшения вследствие этого числа и длительности существования связей между макромолекулами. Понижение температуры способствует процессу студнеобразования.

Существует определенная температура, при которой наблюдается переход студня в раствор (бесструктурную систему), которая называется *температурой плавления студня*.

За точку застуднения принимают некоторую условную температуру, соответствующую такой вязкости, при которой система не может течь через капилляр, или температуру, при которой мениск в трубке, при ее наклоне, не деформируется.

Для студней температура плавления не является постоянной в том смысле, в каком понимается температура

плавления кристаллических твердых тел, для которых температура плавления и температура затвердевания совпадают. Переход студня в раствор (плавление студня) совершается в некотором интервале температур, этот интервал возрастает с уменьшением концентрации.

При понижении температуры может происходить самопроизвольное застудневание истинного раствора ВМС. Причем температура, при которой это происходит, зависит от концентрации раствора полимера. Так 30 %-ный водный раствор желатина застудневает при температуре 30 °С, более разбавленный 10 %-ный раствор требует для застудневания более низкой температуры 22 °С.

Интересно, что слишком сильное охлаждение не ускоряет, а тормозит процесс застудневания. Это связано с замедлением скорости образования межцепных связей. Например, по Хоку, 1,5 %-ный раствор желатина в глицерине застудневает при комнатной температуре в несколько дней, а при 0 °С остается в течение нескольких недель в жидком состоянии.

Влияние времени

Так как процесс застудневания есть не что иное как процесс появления и постепенного упрочнения пространственной сетки, время, безусловно, играет положительную роль. Но не следует думать, что процесс застудневания будет происходить в любом растворе и при любых условиях, если его проводить в течение длительного времени – необходимо выполнение и других условий.

Влияние индифферентных электролитов

Электролиты могут весьма разнообразно влиять на студнеобразование в зависимости от их концентрации и химической природы.

Электролиты, уменьшающие растворимость полимера, обычно способствуют студнеобразованию. Так как застудневание и набухание прямо противоположные процессы, то электролиты, способствующие набуханию, затрудняют

студнеобразование или делают его при данных температуре и концентрации невозможным.

Как и на набухание, на застудневание в основном влияют *анионы*. Паули и Левитес установили, что анионы по их действию на студнеобразование можно разделить на две группы:

1) анионы, в сравнении с водой, *ускоряющие застудневание*:

сульфат-ион > цитрат-ион > тартрат-ион > ацетат-ион

2) анионы, в сравнении с водой, *затрудняющие застудневание*:

хлорид-ион > нитрат-ион > бромид-ион > иодид-ион > роданид-ион

В приведенных рядах студнеобразующее действие каждого предыдущего иона *больше* студнеобразующего действия последующего. Следовательно, более всего студнеобразованию способствует сульфат-ион, а менее всего – роданид-ион.

Влияние рН

Влияние рН особенно заметно, если ВМС является *амфотерным*, например, белок. Застудневание идет лучше всего при значении рН, отвечающем изоэлектрической точке, так как при этом по всей длине молекулярной цепи расположено одинаковое число противоположно заряженных ионизированных групп, что способствует возникновению связей между отдельными макромолекулами.

С изменением рН (в обоих направлениях от изоэлектрической точки) макромолекулы приобретают одноименные заряды, что препятствует образованию связей. При добавлении больших количеств кислоты или основания степень ионизации ионогенных групп уменьшается, и тенденция к застудневанию снова увеличивается.

Зависимость способности к застудневанию у растворов белков от рН изменяется по седлообразной кривой, как и другие свойства (см. разд. 2.5.).

Более простой оказывается зависимость студнеобразования от рН среды для поликислот, примером которых являются пектины П – COOH (см. разд. 2.1.):



Уменьшение рН среды (увеличение концентрации ионов водорода) смещает равновесие влево, степень ионизации пектинов понижается, что способствует студнеобразованию.

Влияние неэлектролитов

Влияние неэлектролитов чрезвычайно специфично, однако можно выделить два крайних случая.

Первый случай. Он наблюдается, если неэлектролит уменьшает поверхностное натяжение на границе полимер – растворитель. В этом случае он адсорбируется на молекулах полимера и придает им лиофильные свойства, то есть способствует образованию связей полимер – растворитель, и затрудняет или даже исключает образование связей полимер – полимер.

Второй случай. Он характерен для неэлектролитов, маломеняющих поверхностное натяжение. Типичными представителями таких неэлектролитов являются сахара (молочный, тростниковый, виноградный). Гидроксильные группы сахаров хорошо гидратируются, поэтому сахара, добавленные в водные растворы полимеров, дегидратируют полимеры, ослабляют связи полимер – H₂O, тем самым способствуют образованию связей полимер – полимер, что и приводит к студнеобразованию.

3.2.2. Денатурация белков

К структурообразованию относится и такое явление как денатурация, характерная для белковых соединений.

Под денатурацией понимают необратимое осаждение и свертывание белка, при которых нарушаются первоначальная специфическая конфигурация, укладка цепей макромолекул и соответственно их конфигурация.

Например, необратимо осаждается альбумин этанолом; под действием тепловой денатурации происходит образование студня из яичного белка (раствора альбумина).

3.2.3. Приготовление желе из сока

Изучив факторы, влияющие на студнеобразование, выясним, как эти знания применяются на практике.

Рассмотрим приготовление желе (студня) из ягодного или фруктового сока. Студнеобразующим веществом здесь является пектин (природный полимер), чем больше его концентрация в соке, тем лучше сок желируется. Желе получается хорошим, если в соке содержится около 1 % пектина. По концентрации пектина соки делятся на 4 группы:

1) очень хорошо желирующиеся соки (большая концентрация пектина): из черной смородины, айвы, а также из кожицы и сердцевины яблок;

2) хорошо желирующиеся соки (достаточная концентрация пектина): из кислых яблок, клюквы, брусники, черники, красной смородины;

3) среднежелирующиеся соки (небольшая концентрация пектина): из вишни, малины, сливы, абрикоса, земляники;

4) слабожелирующиеся соки (недостаточная концентрация пектина): из лесной земляники и клубники, из груш и черешни.

Желирующие свойства сока (концентрацию и качество* пектина) можно определить следующим образом. В стеклянную колбу вливают 2 ложки этилового спирта или ацетона и 1 ложку свежего сока. Содержимое колбы взбалтывают. Под действием спирта или ацетона пектин дегидратируется и выделяется из

* Пектины не являются "чистыми" соединениями, так как они содержат мономерные звенья нескольких типов. Это сополимеры, состав которых меняется в зависимости не только от вида растения, но и по мере созревания плодов.

раствора. По образовавшемуся сгустку и определяют желирующую способность сока. Если образовался один сгусток, то сок относится к первой группе; один–два сгустка свидетельствуют о том, что сок относится ко второй группе; если образовалось много сгустков, то сок относится к третьей группе; если вообще не образовалось сгустков, то – к четвертой группе.

Кроме концентрации пектина в соке важна концентрация ионов водорода. Если сок недостаточно кислый, его подкисляют добавляя лимонную (иногда винную) кислоту. Это делают для того, чтобы понизить степень диссоциации пектина. Причем появившиеся в соке цитрат-ионы (или тартрат-ионы) способствуют желированию. Но сильно кислый сок испортит вкусовые качества желе, поэтому главную роль в усилении студнеобразования пектина отводят сахару, который дегидратирует пектин и заставляет последний объединяться друг с другом, образуя структуру – желе. Причем, чем больше в соке пектина, тем больше должна быть концентрация сахара. В среднем на 1 л сока добавляется 600-700 г сахара.

Нагревание сока до кипения и варка его с сахаром способствует испарению воды и увеличению концентрации пектина (обычно до $\frac{2}{3}$ первоначального объема сока). Но весь процесс нагревания и варки не должен превышать 20-30 минут, в противном случае пектин разрушается, и ни о какой структуре говорить уже не приходится.

Приведенный пример студнеобразования (изготовления фруктово-ягодного желе) убеждает нас, что различные рецептуры и технологические процессы разрабатываются на основе установленных закономерностей процессов.

3.3. Свойства студней

Независимо от природы образующихся поперечных связей между молекулами полимера студень отличается от жидкого раствора отсутствием текучести, так как связи между полимерными цепями не позволяют им перемещаться относительно друг друга. Поэтому студни занимают промежуточное положение между жидкими растворами и

твердыми телами, а, следовательно, обладают свойствами, присущими как жидкостям, так и твердым телам.

Отметим наиболее характерные свойства студней:

1. механические;
2. оптические;
3. электрические;
4. диффузия низкомолекулярных веществ в объем студня;
5. замена интермицеллярной жидкости;
6. синерезис;
7. "память".

3.3.1. Механические свойства студней

Студни, как твердые тела, характеризуются следующими механическими свойствами:

- прочность,
- упругость,
- эластичность,
- способность сохранять определенную форму.

Прочность студня определяется величиной *предела текучести* (P_T), при достижении которого в системе происходит разрушение связей между молекулами полимера, приводящее к разрушению структуры. Чем прочнее связи между молекулами, тем выше предел текучести, тем больше прочность студня.

Упругость – это способность тела *восстанавливать свои геометрические параметры (первоначальную форму) после прекращения действия внешних сил.*

Упругость студней в значительной степени определяется твердообразностью сольватной оболочки растворителя. Особенно характерна упругость для студней полярных макромолекул в водной среде, в первую очередь, для студней белков, являющихся полиамфолитами. Гидратные оболочки, окружающие полярные группы, создают упругую водную оболочку.

Эластичность – это способность тела к *значительному обратимому изменению формы под действием сравнительно небольшого приложенного напряжения.* Обратимое изменение

означает, что после снятия приложенного напряжения форма восстанавливается. Эластичность, как и прочие механические свойства студней, зависят не только от прочности связей между молекулами, но и от числа этих связей в единице объема. А число связей тем больше, чем больше концентрация студня. Так, в области небольших концентраций ($c \geq \text{ККС}$) студни весьма эластичны. Дальнейший рост концентрации уменьшает их эластичность, поскольку возрастает число связей между цепями полимера, следовательно, уменьшается возможность изменения формы молекулы и структура студня становится более жесткой.

Студням не свойственна пластичность*

Большинство студней не тиксотропны. *Тиксотропия* – это способность системы самопроизвольно восстанавливать во времени свою структуру после ее механического разрушения. Отсутствие тиксотропии связано с тем, что в студнях пространственная сетка образована прочными химическими или водородными связями. Если эти связи окажутся разорванными в результате механического воздействия, то они не восстановятся, так как в местах разрыва изменится состав вследствие взаимодействия полимера с растворителем. В некоторой степени тиксотропия может наблюдаться только у тех студней, для которых характерна малая прочность связей между молекулами.

3.3.2. Оптические свойства студней

Для студней характерно интенсивное светорассеяние из-за двухфазности системы и наличия разрывов сплошности (трещин) в массе студня.

3.3.3. Электрические свойства студней

Электрическая проводимость студней близка к электрической проводимости растворов, из которых они получены, несмотря на то, что вязкость системы резко возрастает при застудневании. Это объясняется тем, что

* Пластичность – способность необратимо деформироваться без потери сплошности

пространственная сетка, образующаяся в студне, не мешает движению сравнительно малых ионов низкомолекулярных веществ, присутствующих в растворителе.

3.3.4. Диффузия низкомолекулярных веществ в студни

В студнях содержится большое количество жидкости, поэтому они, будучи твердообразными, проявляют некоторые свойства жидкостей, в частности, низкомолекулярные вещества, высокодисперсные золи, а также растворы ВМС с небольшими молекулами способны диффундировать в студни.

Вследствие сетчатой структуры студней диффузия малых молекул и ионов в студни мало отличается от их свободной диффузии в чистом растворителе. Высокодисперсные коллоидные системы, а также растворы ВМС с небольшими молекулами диффундируют в студни с различной скоростью, зависящей от размера диффундирующих кинетических отделностей и частоты молекулярной сетки студня.

Диффузия в студни имеет место при крашении и дублении, так как набухшие волокно и голье являются типичными студнями.

Реакции осаждения в студнях имеют характерные особенности. Лизеганг показал, что при диффузии вещества (например, AgNO_3) в студень, содержащий другое вещество (например, K_2CrO_4), дающее с первым нерастворимый осадок, наблюдается периодическое осаждение (*кольца Лизеганга*) вместо обычного сплошного осаждения. Подобные слоистые структуры появляются при отложении холестерина в печени и других органах в виде камней, у некоторых минералов (агаты), у мускульной ткани (поперечно-полосатые мышцы). Роль самого студня при образовании таких "ритмических осадков", очевидно, сводится к предупреждению образования в системе конвективных потоков. Это подтверждается тем, что "ритмические осадки" могут возникать и при диффузии низкомолекулярных веществ в порошках, пропитанных раствором другого низкомолекулярного вещества, способного давать осадок с первым.

На способности ионов калия и хлора с одинаковой скоростью диффундировать в студне агар-агара основано действие солевого мостика, который используется при проведении электрохимических опытов.

3.3.5. Замена интермицеллярной жидкости студня

Специфическим свойством некоторых студней является возможность вытеснения жидкости, находящейся в петлях молекулярной сетки – *интермицеллярной жидкости*, какой-нибудь другой жидкостью. Если вторая жидкость смешивается с первой, то процесс можно осуществить простым погружением студня во вторую жидкость. Если жидкости не смешиваются, то необходимо использовать третью жидкость, смешивающуюся с обеими.

Так, если нужно заменить воду в водном студне углеводородом, то сначала воду вытесняют спиртом, который затем можно вытеснить смешивающимся с ним углеводородом. Причем студень, в котором жидкая среда заменена чужеродной жидкостью, часто обладает повышенной жесткостью. Молекулярная сетка такого модифицированного студня как бы теряет эластичность и способность сокращаться при удалении из нее среды.

3.3.6. Синерезис

Для студней характерен синерезис – постепенное сжатие пространственной сетки с выделением жидкости. Это самопроизвольный процесс. В результате образуются две макрофазы – жидкая и студнеобразная, причем последняя сохраняет форму сосуда, в котором находился первоначальный студень.

Причиной синерезиса является то, что при образовании студня из бесструктурного жидкого раствора не достигается еще равновесия системы и в ней продолжают процессы, связанные с его установлением, они сводятся к усилению связей между макромолекулами, что приводит к уменьшению объема студня. Синерезис может являться также следствием достижения равновесия в студне при его охлаждении, если полимер

неполностью растворим в среде. Наконец, в некоторых случаях непосредственной причиной синерезиса являются химические процессы, протекающие в веществе студня. Например, водные студни ксантогената целлюлозы претерпевают синерезис в результате разложения ксантогената.

Синерезис свойственен не только водным студням (например, студню желатина или крахмала), но и студням, где средой являются органические жидкости (например, каучуковому студню).

Жидкость, заполняющую сетку студня, как говорилось выше, называют интермицеллярной и ее можно разделить на свободную, которая механически включена в каркас студня и не входит в сольватную оболочку, и связанную, которая и образует эту сольватную оболочку.

Большое практическое значение имеют студни, в которых в качестве интермицеллярной жидкости выступает вода. Количество связанной воды в студне зависит от степени гидрофильности макромолекулы: чем больше количество гидрофильных групп, тем больше связанной воды в студне.

Связанная вода обладает особыми свойствами: большой плотностью, пониженной температурой замерзания и т.д. Связанная вода студней играет большую роль: ее присутствие в почве, растениях, во всех живых организмах обеспечивает морозоустойчивость, поддерживает «водные запасы», определяет морфологические структуры клеток и тканей. В человеческом организме доля связанной воды у младенцев составляет ~ 70%, а у пожилых людей – до 40%, что обуславливает появление морщин, дряблость кожи и т.д. Синерезис, таким образом, в человеческом организме идет достаточно медленно и его скорость индивидуальна. Следует отметить, что при синерезисе вначале выделяется свободная вода, а затем, частично связанная.

При обезвоживании студня основная масса воды удаляется сравнительно легко, но удаление связанной воды вызывает значительные трудности. После длительного высушивания в агар-агаре еще остается 0,37 г, в желатине – 0,33 г, в казеине 0,18 г воды на 1 г студня. Часто при полном

удалении жидкости эластичный студень превращается в хрупкий.

По сути синерезис – продолжение студнеобразования. И все те факторы, которые способствуют студнеобразованию, способствуют и синерезису. Набухание является прямопротивоположным процессом, поэтому все что его ускоряет, синерезис замедляет. С этих позиций рассмотрим подробнее наиболее важные факторы, влияющие на синерезис, среди которых следует отметить:

- концентрацию студня;
- температуру;
- внешнее давление;
- присутствие в студне индифферентных электролитов;
- рН среды в студне;
- объем студня.

Концентрация ВМС в студне

Предел, к которому стремится объем студня при синерезисе, зависит от концентрации студня. Синерезис обычно тем больше, чем больше концентрация растворителя в исходном студне (а значит, меньше концентрация студня). Определенной зависимости скорости синерезиса от концентрации исходного студня нет. Например, при высоких концентрациях синерезис каучукового студня ускоряется, а студня крахмала и агара замедляется. Предельным объемом студня при синерезисе, по С.М. Липатову (он детально исследовал синерезис), является сумма объемов самих макромолекул и объема растворителя, сольватно связанного с полимером.

Температура

Незначительное повышение температуры, как правило, способствует синерезису, облегчая перемещение молекул, необходимое для усадки студня. Однако при значительном повышении температуры может произойти плавление студня (разрушение структуры).

Внешнее давление

Повышение внешнего давления в соответствии с принципом Ле Шателье способствует синерезису.

Присутствие индифферентных электролитов

Влияние на синерезис студня индифферентных электролитов весьма сложно. Однако, как правило, электролиты, способствующие набуханию, уменьшают синерезис и наоборот.

pH среды в студне

pH среды играет заметную роль в студнях полиэлектролитов и в первую очередь – полиамфолитов. Максимальный синерезис наблюдается в изоэлектрической точке: в таком состоянии макромолекулы несут равное число разноименных зарядов, что способствует сжатию молекулярной сетки студня. С изменением pH в обе стороны от изоэлектрической точки синерезис уменьшается, т.к. молекулярные цепочки приобретают одноименный заряд, обуславливающий их распрямление и отталкивание друг от друга.

Объем студня

Синерезис зависит от размеров образца студня, чем больше объем образца, тем меньше синерезис, т.к. возрастает сопротивление, которое надо преодолеть выделяющейся жидкости.

Значение синерезиса

Явления синерезиса имеют очень большое значение в биологии, медицине и технике. Причем оно может играть как положительную, так и отрицательную роли.

Примером положительной роли синерезиса служит проявление его

1) при получении некоторых синтетических смол, т.к. при этом происходит самопроизвольное отделение смолы от растворителя;

2) в технологии получения творога и сыра.

Естественно, этими случаями не исчерпывается его положительная роль.

Отрицательную роль синерезиса можно проиллюстрировать протеканием его:

1) в крахмально-паточной, мармеладной и некоторых других отраслях пищевой промышленности;

2) в производстве взрывчатых веществ, например, выделение нитроглицерина из бездымного пороха (студень) может привести к взрыву;

3) при черствлении хлеба и хлебобулочных изделий.

3.3.7. «Память» студня

Студни обладают таким удивительным свойством, как «память». Если высушить при низкой температуре до одного и того же содержания влаги два студня, один из которых был получен из разбавленного, а другой из концентрированного раствора желатина, а затем дать им снова набухнуть в воде, то первый студень набухнет гораздо больше, чем второй. Причина этого явления состоит в том, что при высушивании до известной степени в студнях сохраняется внутренняя структура, возникшая при их образовании.

3.4. Значение студней и студнеобразования

Практическое значение студней и студнеобразования очень велико.

Студни и процесс студнеобразования имеют большое значение в медицине и биологии, так как из студней в основном состоит организм животных и растений. Образование клеевого слоя при склеивании, получение искусственного волокна представляет собой не что иное, как процессы застудневания. С застудневанием связан также ряд процессов в пищевой и хлебопекарной промышленности. Студнем является голье, лишенная волосяного покрова и специально подготовленная животная шкура, из которой получается кожа при дублении.

Студни желатина широко используются в пищевой и фотографической промышленности.

Студни пектина лежат в основе варенья, повидла, мармелада, которые изготавливают в результате переработки плодово-ягодного сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Студни – это структурированные системы, образованные молекулами полимера и растворителя. Студни, полученные в результате ограниченного набухания твердого полимера, относят к студням I типа. Студни, полученные в результате студнеобразования, протекающего в жидком растворе полимера, относят к студням II типа.

Студнеобразование является самопроизвольным процессом. На него заметное влияние оказывают концентрация полимера в жидком растворе, природа и строение полимера, температура, рН среды, присутствие в жидком растворе индифферентных электролитов и неэлектролитов.

Образование студня требует определенного отрезка времени, зависящего от свойств раствора, из которого студень получают.

Для студней образовавшихся в результате студнеобразования, характерны такие механические свойства, как прочность, упругость, способность сохранять определенную геометрическую форму. Эластичность таких студней уменьшается по мере увеличения концентрации полимера. Они не проявляют свойства пластичности, в них не наблюдается явление тиксотропии.

Студни способны рассеивать свет.

Электрическая проводимость студней близка к электрической проводимости растворов, из которых они получены.

Из-за большого количества жидкости диффузия низкомолекулярных веществ в студнях мало отличается от их свободной диффузии в чистом растворителе. Диффузия растворенных веществ в студнях играет значительную роль при крашении и дублении кожи, а также в жизнедеятельности животных и растений.

Специфическим свойством некоторых студней является возможность замены интермицеллярной жидкости – получение модифицированных студней.

Для студней характерен синерезис. Синерезис является самопроизвольным процессом, так как он сопровождается уменьшением свободной энергии студня и приближает его к состоянию равновесия. На синерезис влияют время, концентрация ВМС, температура, рН среды, присутствие индифферентных электролитов и неэлектролитов. Явление синерезиса имеет большое значение в биологии, медицине, технике.

Практическое значение студней и студнеобразования чрезвычайно велико, это обусловлено их широким распространением в природе и технике.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое студень? Приведите пример.
2. Как классифицируются студни? Перечислите основные свойства студней I и II типов.
3. Что называется студнеобразованием?
4. Какие факторы влияют на студнеобразование?
5. Можно ли утверждать, что все то, что способствует набуханию, будет способствовать и студнеобразованию? Ответ аргументируйте.
6. Как влияет рН раствора на студнеобразование в водных растворах белков?
7. Как влияет концентрация сахара на студнеобразование в водном растворе пектина?
8. Какие механические свойства характерны для студней?
9. Какие свойства студней характеризуют их как твердые тела?
10. Какие свойства студней характеризуют их как жидкости?
11. Что такое синерезис? Характерен ли он для студней?
12. Что такое тиксотропия? Характерна ли она для студней?
13. В чем заключается «память» студня?
14. Возможна ли диффузия низкомолекулярных веществ в объем студня?

Закончив изучение главы 3, Вы должны знать:

- классификацию студней;
- основные свойства студней I типа;
- основные свойства студней II типа;
- факторы, от которых зависит процесс студнеобразования;
- механические свойства студней;
- электрические свойства студней;
- закономерности протекания синерезиса;
- значение синерезиса в природе и технике;
- значение студнеобразования в природе и технике.

Рекомендуемая литература

1. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман.– БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.– 528 с.
2. Солдатенков, А.Т. Основы органической химии пищевых, кормовых и биологически активных добавок: учебное пособие / А.Т. Солдатенков, М.Н. Колядина, Ле Туан Ань, В.Н. Буянов.– М.: Химия, 2006.– 278 с.

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Ковалевич Ольга Викторовна
Салищева Олеся Владимировна
Молдагулова Наталья Евгеньевна

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ПИЩЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Учебное пособие

Для студентов вузов

Зав.редакцией *И.Н. Журина*
Редактор *Н.В. Шишкина*
Технический редактор *Т.В. Васильева*
Художественный редактор *Л.П. Токарева*

ЛР №020524 от 02.06.97
Подписано в печать Формат 60×84^{1/16}
Бумага типографская. Гарнитура Times
Уч.-изд.л. . Тираж экз.
Заказ №

Оригинал-макет изготовлен в редакционно-издательском отделе
Кемеровского технологического института пищевой промышленности
650056, г. Кемерово, б-р Строителей, 47

ПЛД №44-09 от 10.10.99
Отпечатано в лаборатории множительной техники
Кемеровского технологического института пищевой промышленности
650010, г. Кемерово, ул. Красноармейская, 52