

## 第9章 大分子溶液

在前章我们把大分子溶液称为亲液胶体，事实上，它是真溶液，与溶胶有本质区别，是热力学稳定系统，但粒子（分子）大小又与溶胶粒子大小相近，与溶胶有相似之处。

Staudinger 把相对分子质量大于 $10^4$ 的物质称之为大分子，主要有：

天然大分子：如淀粉、蛋白质、纤维素、核酸和各种生物大分子等。

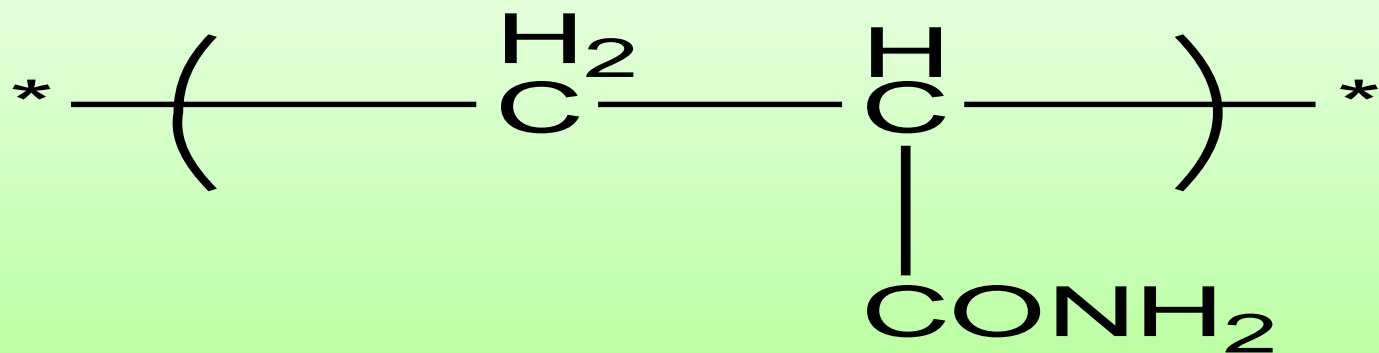
人工合成大分子：如合成橡胶、聚烯烃、树脂和合成纤维等。

合成的功能高分子材料有：光敏高分子、导电性高分子、医用高分子和高分子膜。

# 三种溶液性质的比较

溶液类型 性质	憎液溶胶	大分子溶液	小分子溶液
胶粒大小	1~100nm	1~100nm	<1nm
分散相存在单元	多分子组成的胶粒	单分子	单分子
能否透过半透膜	不能	不能	能
是否热力学稳定体系	不是	是	是
丁铎尔效应	强	微弱	微弱
粘度	小,与介质相似	大	小
对外加电解质	敏感	不太敏感	不敏感
聚沉后再加分散介质	不可逆	可逆	可逆

- 高分子化合物的分子结构是由许多链节联结而成。
- 由同一种链节联结而成的高分子化合物称为**均聚物**，如聚丙烯酰胺等。



- 由多种链节联结而成的高分子化合物称为**共聚物**，如蛋白质分子便是由许多不同的氨基酸以酰胺键联结而成。

## 9.1 大分子在溶液中的形态——多变性(柔性)

高分子按其结构可分为线型高分子和体型高分子。

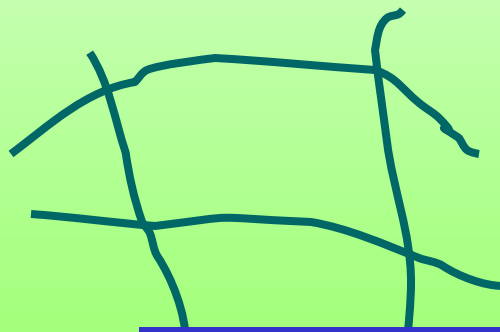
溶液中大多数高分子的长链由许多个C—C单键组成，这些单键时刻都围绕其相邻的单键作不同程度的内旋转，大分子在空间排布方式不断变更而取不同的构象。溶液中大分子的这种结构特性称之为高分子的柔性。



线型



分支型



(网)体型

- 除大分子本身结构外，影响形态的因素有：
  - 温度：** 温度高,热运动加快，柔顺性好。
  - 溶剂：** 如果溶剂和大分子间的作用力较大，大分子会舒展，这种溶剂称为**良好溶剂**。反之，溶剂和大分子间的作用力不大，大分子链段间的内聚力大,分子会卷曲，此种溶剂为**不良溶剂**。

## 9.2 大分子化合物的溶解特征

由于大分子化合物结构上的复杂性，其溶解过程与小分子溶解有所不同，分两个阶段进行。

大分子与溶剂相接触时，溶剂分子由于扩散作用逐渐渗入大分子链段间的空隙，使大分子的体积不断膨大，链段间的相互作用逐渐减弱，链段运动愈来愈自由，此阶段称为**溶胀**。

溶胀后的高分子在溶剂中进一步相互分离，溶剂与高分子相互扩散，最终大分子完全溶解在溶剂中形成高分子溶液，称之为**溶解或无限溶胀**。

**溶解一定经过溶胀，但溶胀不一定溶解——有限溶胀**. 如：明胶在冷水中，橡皮在苯中。

网状高分子的溶解性较线型大分子差。

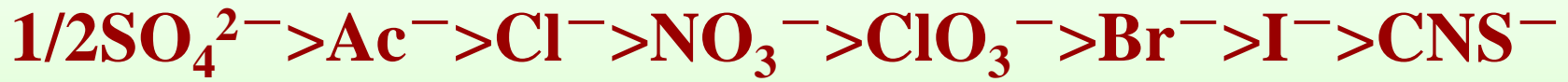
# 影响溶解度的因素:

- 1) 温度: 一般温度升高, 溶解度增加.
- 2) 除遵从“相似相溶”原则, 还与大分子的溶剂化作用相关。极性大的分子易溶于极性大的溶剂中, 如聚乙烯醇溶于水, 而不溶于汽油。反之, 天然橡胶溶于汽油, 而不溶于醇类。
- 3) 大分子的结构. 交联程度大, 支链多的, 不易溶解.
- 4) 外加电解质可使大分子物沉淀析出——盐析作用.

这是因为加盐(电解质)后, 电解质的离子发生水化作用, 夺走了相当一部分水, 使大分子物的浓度变大, 达到/超过溶解度, 使大分子物析出. 称为‘去水’作用.

使一升大分子溶液盐析所需电解质的最小浓度——盐析浓度 (mol/L).

- 盐析能力与所加电解质离子价数的高低关系不大，而与离子的种类有关，阴离子的盐析能力：



这个离子序常称为感胶离子序，实际上与离子的水化能力的顺序是一致的，离子水化能力越强，盐析作用越强。

5) 加入不良溶剂也可将大分子从溶液中沉淀出来。

它可以和大分子溶液中的溶剂混溶，而大分子不能溶解。如，蛋白质和多糖溶于水。但加入甲醇、乙醇、丙酮等，可使蛋白质、多糖沉淀。最典型的例子就是中草药的提取——水溶醇沉。蛋白质水溶液中逐渐加入酒精并冷却也可将不同的蛋白质分离开。



## 6) 分子量大的溶解度小.

大分子物溶解度的另一个特点是随分子量的增大而减小. 分子量大, 分子内聚力就大, 溶解性就差。

对于分子大小不同的大分子溶液, 加入沉淀剂, 分子量大的首先沉淀出来, 随着沉淀剂量的增加, 分子量由大到小, 陆续沉淀出来. 将大分子按分子量大小**分级**。

利用此性质可通过控制盐的浓度来分离混合蛋白质, 称为**分段盐析**。如室温下, 向血清中加入适量硫酸铵, 可将血清蛋白与球蛋白分离开。

## 9.3 大分子化合物的相对分子量

对于小分子，按分子式有确定的分子量。如蔗糖,分子量是341. 而对于大分子就不同了，大分子是聚合度 $n$ 不同的一类同系物的混合物, 这一现象称为大分子物分子质量的多分散性。通常提到的大分子物的分子量是指分子量大小不同大分子物的分子量的统计平均值。由于测量方法的不同, 而具有不同的统计平均意义, 值也不同. 尤其是人工合成的大分子物。

分子量的大小,分散性的大小,往往影响大分子物的物理化学性质，因而大分子物的分子量和分散度是大分子物的性能指标之一。

## 1. 数均相对分子质量 $\overline{M}_n$

总质量除以总的物质的量(对数量的权重).

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i M_i, \quad x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

如  $n_1=5$ 个,分子量 $M_1$ ;  $n_2=10$ 个, $M_2$ ;  $n_3=100$ , $M_3$ . 则

$$\overline{M}_n = \frac{5 \times M_1 + 10 \times M_2 + 100 \times M_3}{5 + 10 + 100}$$

如渗透压法、凝固点降低法等采用依数性的方法.

数均相对分子质量的统计中, 相对分子量小的级分对 $\overline{M}_n$ 的贡献较大。

## 2. 质均相对分子质量 $\overline{M}_w$

由每种分子的质量乘以它的相对分子质量，然后加和起来，除以总质量。(对质量的加权)

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \sum_i \overline{m}_i M_i$$

式中  $m_i$  为  $i$  组分的质量，且  $m_i = n_i M_i$ ,  $\overline{m}_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$

如光散射法，测量范围：5000—100万，相对分子量大的贡献大。

## 3. Z均相对分子质量 $\overline{M}_z$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2}$$

如超离心沉降平衡法。

对三者来说,  $\overline{M}_n$  对大分子物中低分子量部分较敏感,  $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_z$  对大分子物中高分子量部分较敏感。

例如: 0.1kg的M为100kg/mol的大分子物, 加入0.001kg的M为1kg/mol的低分子量物, 给出

$\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_z$ 。

$$\begin{aligned}\overline{M}_n &= \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{100}{10^5} \times 10^5 + \frac{1}{10^3} \times 10^3}{\frac{10^2}{10^5} + \frac{1}{10^3}} \\ &= \frac{100 + 1}{100 + 100} \times 10^5 = \frac{101}{2} \times 10^3 = 50500\end{aligned}$$

$$\overline{M}_w = \frac{m_1 M_1 + m_2 M_2}{m_1 + m_2} = \frac{100 \times 10^5 + 1 \times 10^3}{100 + 1} = 99020$$

$$\overline{M}_z = \frac{n_1 M_1^3 + n_2 M_2^3}{n_1 M_1^2 + n_2 M_2^2} = \frac{100 \times 10^{10} + 1 \times 10^6}{100 \times 10^5 + 1 \times 10^3} = 99990$$

反过来，在上述0.1kg的M为100kg/mol中加入0.001kg的M为10000kg/mol的大分子物，则

$$\overline{M}_n = \frac{100 + 1}{\frac{100}{10^5} + \frac{1}{10^7}} = 100990$$

$$\overline{M}_w = \frac{100 \times 10^5 + 1 \times 10^7}{100 + 1} = 198020$$

由此可知， $\overline{M}_n$  是对各组分的分子数进行平均；而  $\overline{M}_w$  是对各组分质量进行平均，大的分子在平均中所起作用大。故  $\overline{M}_w > \overline{M}_n$  。只有分子大小一致时，才有  $\overline{M}_w = \overline{M}_n = \overline{M}_z$  。一般

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} > 1$$

常用 该比值大小来衡量大分子物分子量的分散程度。  
通常作法：先将大分子物按摩尔质量的大小分级，画出积分、微分分布曲线，了解相对分子质量的分布。

另外，还有粘均相对分子质量  $\overline{M}_\eta$  。

# 大分子化合物溶液的渗透压

- 大分子化合物溶液的非理想性在于大分子化合物在溶液中形态的复杂性
- 形成大分子化合物溶液时混合熵 $\Delta_{\text{mix}}S = -R (n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2)$ ，其中 $V_1$ 、 $V_2$ 是溶剂和溶质的体积分数，此时混合熵比理想液态混合熵大几十到几百倍
- 由于 $\Delta_{\text{mix}}S$ 大， $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 中， $T\Delta S$ 项起决定作用
- 大分子化合物溶液中，溶剂的活度低于其理想值，若要使大分子溶液接近理想行为，要求溶液浓度很稀
- 浓度外推法；在很稀的溶液中测物理化学性质很困难，常常在适当稀的浓度下测量有关物理化学性质，再外推到无限稀释下求其值
- 理想稀薄非电解质溶液的渗透压 $\pi = cRT = bRT/M$ ，对大分子溶液，渗透压公式 $\pi/b = RT (1/M + A_2b)$ ，叫第二维利系数，代表非理想性的程度



# Donnan膜平衡

- 一种大分子电解质溶液，用半透膜与另一种低分子电解质溶液隔开，如果除大分子电解质的大离子以外，其他小离子都能自由通过半透膜，结果会有一定量小分子电解质透过膜进入大分子电解质溶液中，当达到平衡状态时，小分子离子在膜两侧溶液中的浓度不均等，但有一定关系，而且保持膜两边溶液呈电中性，此时发生的平衡现象叫膜平衡，称为Donnan平衡
- Donnan平衡条件：平衡时小分子电解质的正离子和负离子在膜内的浓度乘积等于膜外的浓度乘积，如考虑其非理想性，即为膜内外活度乘积相等
- Donnan平衡作用对研究生物中电解质在细胞内外的分配意义大
- Donnan平衡时电解质离子在膜两边的分配
- 不能穿过半透膜的大离子，通过膜来吸引和他符号相反的离子，排斥和他符号相同的离子
- 非透过性大离子的存在，使可透过性的离子的移动受到约束，结果引起膜两边浓度分布不均匀

# 膜水解和渗透压

- 膜水解

- 由于半透膜的存在，可以引起与大分子电解质相对的半透膜的另一边的纯水的水解，这种水解现象称为膜水解
- 当大分子电解质的浓度为 $C_1$ 时，若 $C_1 > x$ （ $x$ 表示迁移离子的浓度），则有 $x = \sqrt[3]{C_1 \cdot 10^{-14}}$

- 膜平衡时的渗透压

- 膜水解和低分子杂质引起的唐南效应影响渗透压值
- 把溶液的PH值调节到等电点或附近的办法，可一定程度消除唐南效应的影响
- 为减小唐南效应，往往在半透膜外面用较大浓度的电解质溶液，来消除电解质的不均衡分布所产生的影响，使得 $\pi$ 值在实验误差范围之内
- 膜平衡是生理上常见的一种现象，细胞膜相当于半透膜

# 膜电势

- Donnan平衡时，由于大分子离子不能透过半透膜，因此膜内与膜外之间存在电势，称为膜电势，当这种膜电势和小分子电解质离子不均等分布产生的浓差电势恰好抵消时，即达到膜平衡
- 细胞膜的膜电势的存在可以使生物细胞产生电流
- 生物系统是敞开系统，且是非平衡态系统，在应用经典热力学处理问题时要批判对待

# 大分子化合物溶液的光散射

溶胶粒子有光散射，纯液体和真溶液也有。这种散射是由于系统内分子热运动引起的密度或浓度在瞬间和局部的不均匀而产生

当溶液浓度极低，大分子的大小小于 $\lambda / 20$ 时

$$\frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{2\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 (1 + \cos^2 \theta) c}{L \lambda^4 \left(\frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots\right) r^2}$$

$\theta$ 为观察处与出射光的夹角， $I_0$ 为入射光强， $I_{\theta}$ 为 $\theta$ 方向的散射光强。

# 大分子化合物溶液的光散射

$$R_{\theta} = \frac{r^2 I_{\theta}}{I_0 (1 + \cos^2 \theta)}$$
$$R_{90^\circ} = \frac{r^2 I_{\theta}}{I_0}$$
$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{L\lambda^4}$$

$$\frac{Kc}{R_{90^\circ}} = \frac{1}{M} + 2A_2c$$

由截距可求M（质均分子量）

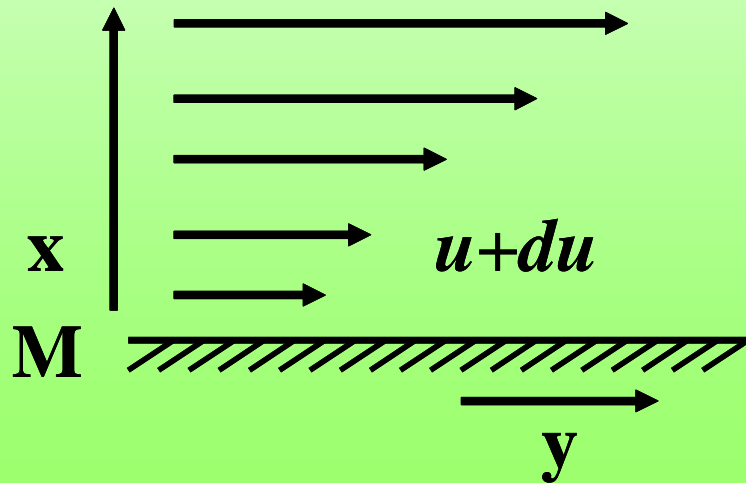
测定范围： $5100-1 \times 10^7$

# 大分子化合物溶液的黏度

高黏度是大分子溶液的特点，其黏度的大小与溶质分子的大小、形状及溶质和溶剂间的作用等因素有关

不同的流体，流动的难易程度不同，这种流动能力上的差别反映了流体内部对流动起阻碍作用的内摩擦力的大小，这种内摩擦力称为流体的黏度

使液体流动的力与流动方向一致，称为切线力，简称切力F



$$F = \eta A \frac{du}{dx}$$

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{du}{dx}$$

牛顿黏度公式

# 大分子化合物溶液的黏度

牛顿黏度公式

$$F = \eta A \frac{du}{dx}$$

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{du}{dx}$$

牛顿流体：水、汽油、乙醇、小分子溶液等

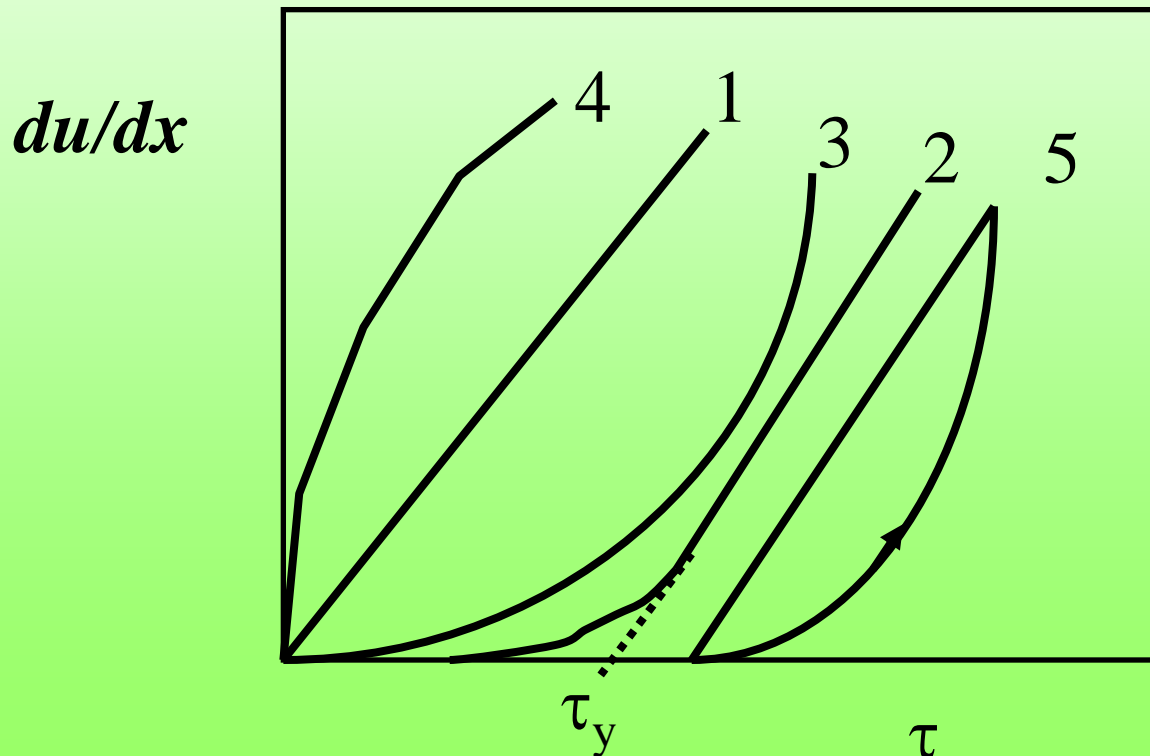
$\eta$  为比例常数，黏度系数，简称黏度。单位：Pa.s

单位面积的流层，以单位速度流过相隔单位距离的固定液面时所需的切线力。是分子运动时内磨擦力的度量。与温度、液体的性质和组成等有关。

# 大分子化合物溶液的黏度

## 流变曲线与流型

浓的大分子化合物溶液， $du/dx$  与 $\tau$ 之间不成线性。将 $du/dx$  与 $\tau$ 之间的关系曲线称为流变曲线。

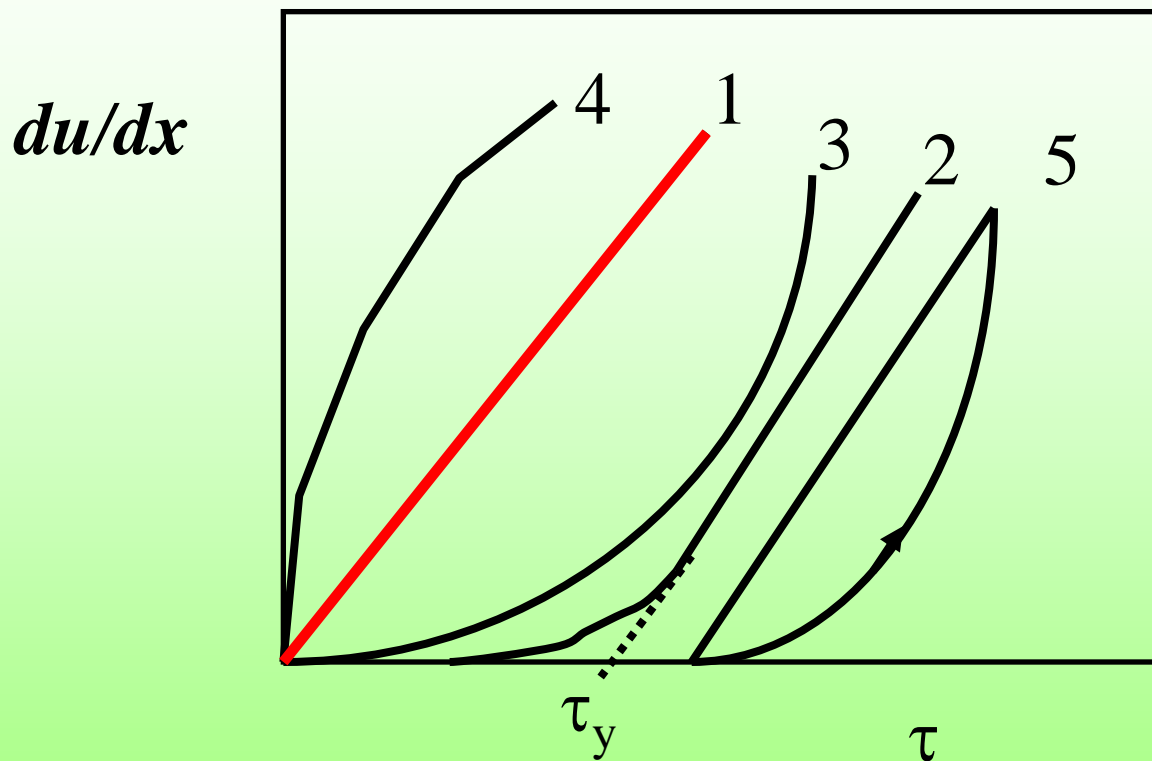


### 典型流型

- 1、牛顿型
- 2、塑流型
- 3、假塑流型
- 4、胀流型
- 5、触变流型



# 流变曲线与流型



1、牛顿型

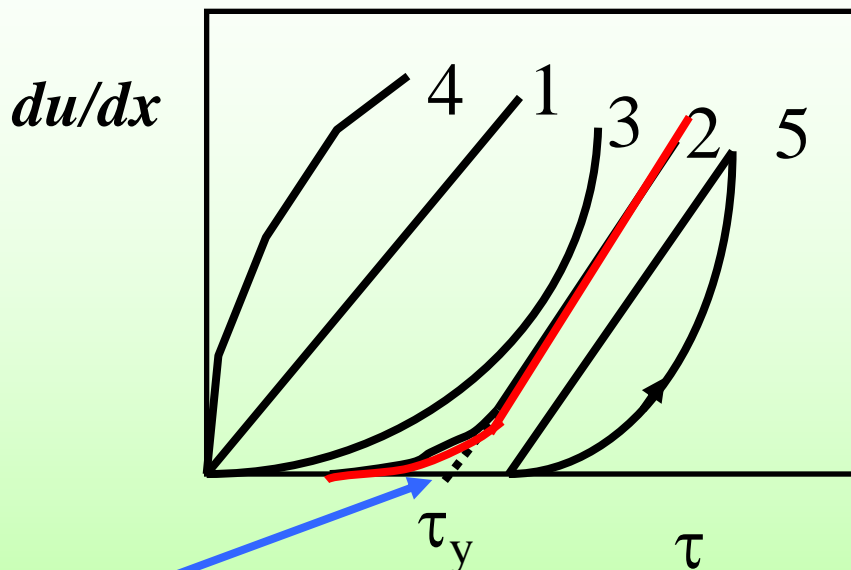
2、塑流型

3、假塑流型

4、胀流型

5、触变流型

# 流变曲线与流型



1、牛顿型

2、塑流型

油墨、油漆、牙膏等

3、假塑流型

4、胀流型

5、触变流型

临界切力 (屈服值)

$$\tau - \tau_y = \eta_p \frac{du}{dx}$$

塑性黏度

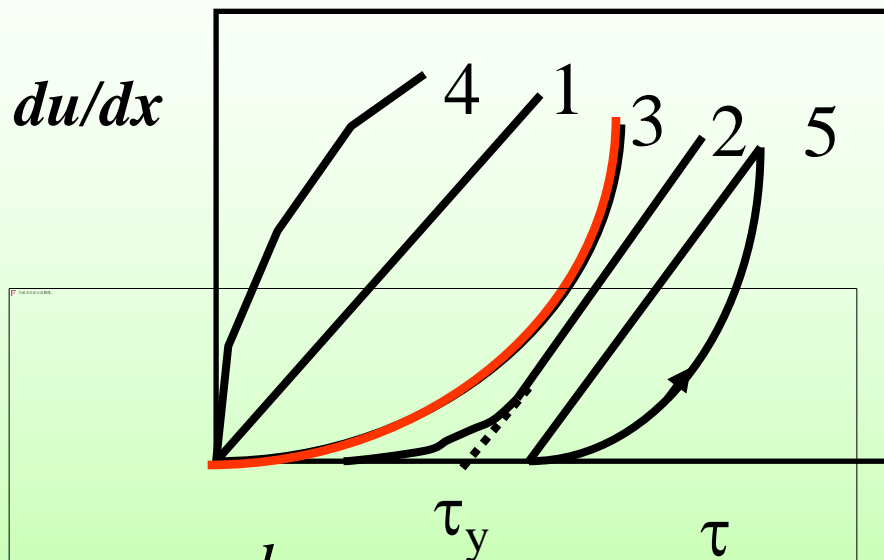
$\tau < \tau_y$ , 系统弹性形变而不流动

保持网状结构

$\tau > \tau_y$ , 系统开始流动, 牛顿流体

网状结构破坏

# 流变曲线与流型



$$\tau = K \left( \frac{du}{dx} \right)^n$$

$$\eta_a = \frac{d\tau}{d\left(\frac{du}{dx}\right)} = Kn \left( \frac{du}{dx} \right)^{n-1}$$

n为经验常数，  
对假塑流型 $n < 1$

1、牛顿型

2、塑流型

3、假塑流型

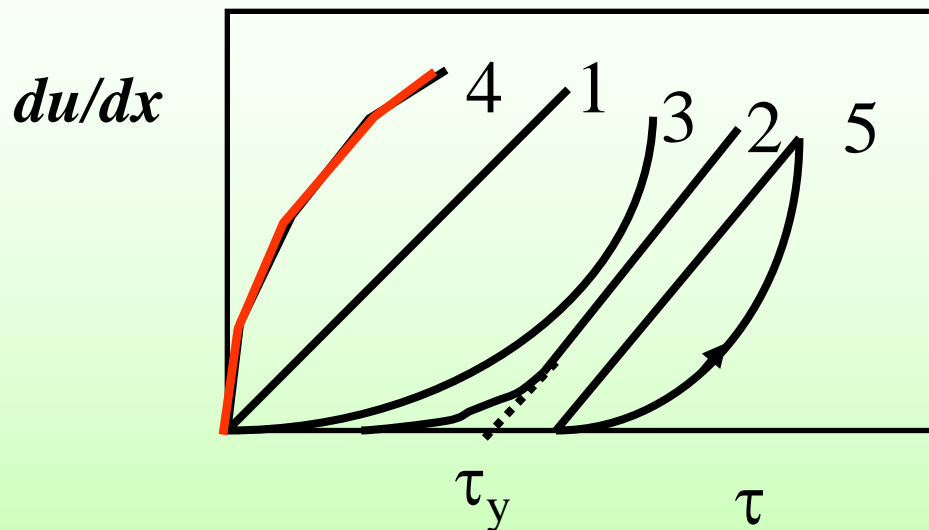
甲基纤维素、聚丙烯酰胺  
类大分子溶液

4、胀流型

5、触变流型

$\eta_a$ 随切变速率增加而下降，缘  
于分散相粒子具有一定取向。

# 流变曲线与流型



1、牛顿型

2、塑流型

3、假塑流型

4、胀流型

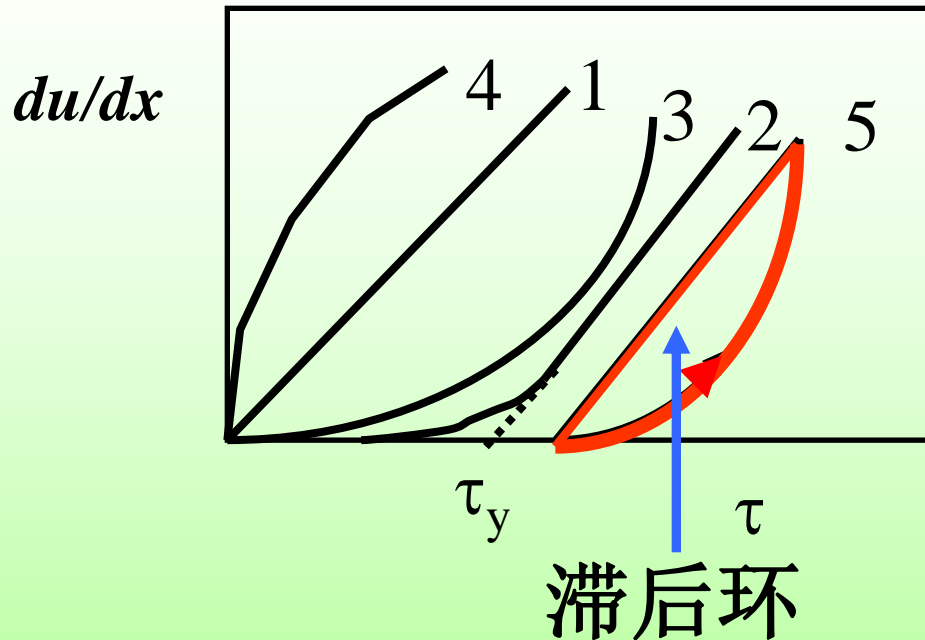
涂料、颜料、糊剂、高  
浓度淀粉等

5、触变流型

$\eta_a$ 随切变速率增加而增大。

缘于分散相粒子浓度很高：

# 流变曲线与流型



1、牛顿型

2、塑流型

3、假塑流型

4、胀流型

5、触变流型

某些药剂、软膏、糖浆等

静止时呈半固态，摇动后呈流体

分散相粒子是针状或片状，静止时形成网状结构，呈半固态。受震动后，网状结构被破坏，具有流动性。在切力减小时，再建立网状结构需要时间。

# 大分子化合物溶液的黏度

## 黏度法测大分子化合物的分子量



$$V = \frac{\pi r^4 t}{8\eta l}$$

Ostwald黏度计

$$\eta = \frac{\pi r^4}{8lV} \cdot tp = Ktp$$

$$K = \frac{\pi r^4}{8lV}$$

$$p = \rho gh$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{th\rho g}{t_0 h\rho_0 g} = \rho t / \rho_0 t_0$$

# 黏度法测大分子化合物的分子量

- 黏度的表示法还有相对黏度、增比黏度、比浓黏度、比浓对数黏度和特性黏度等
- 特性黏度与分子量的经验关系式 $[\eta]=KM^a$ ，K、a是常数，与温度有关，K与系统的性质关系不大，a与大分子化合物及溶剂的性质有关，主要依赖于大分子的形态
- 通常大分子化合物的K和a值可查看有关的大分子化合物手册
- 对于一定的系统，在一定温度下，K、a值确定后，可通过 $[\eta]=KM^a$ 计算大分子化合物的摩尔质量
- 非离子大分子化合物的比浓黏度随浓度的增加而增加，但大分子电解质的比浓黏度随浓度的减小很快增大，这种由于质点电荷的存在使黏度增加的效应称为电黏效应。造成这种现象的原因是链上基团电离后，使链段间带有相同的电荷，彼此排斥，分子伸展，溶液的黏度增大。如加入足量中性盐，屏蔽电荷，可降低黏度

# 大分子溶液的超速离心沉降

- 沉降：悬浊液中的粒子在重力作用下下沉的现象叫沉降。颗粒重的沉降快，颗粒轻的沉降慢
- 沉降分析：由于颗粒的大小与质量成正比，因此可以利用沉降的快慢来测定颗粒的大小及分布，此方法称沉降分析
- 大分子质点的质量比悬浊液中粒子的质量小很多，普通重力场作用下不能发生沉降，超速离心机可以使大分子化合物沉降，从而将大分子化合物分级，也可测定摩尔质量
- 根据离心力的大小，可以分为沉降速度法和沉降平衡法



# 大分子溶液的超速离心沉降

沉降速度法测大分子化合物的分子量（高速离心4万倍）

$$M\omega^2 x - M\bar{V}\rho_0\omega^2 x = f \frac{dx}{dt}$$

$$f = \frac{RT}{LD}$$

$$M = \frac{RTS}{D(1 - \bar{V}\rho_0)}$$

$$S = \frac{1}{\omega^2 x} \cdot \frac{dx}{dt}$$

$$S = \frac{\ln(x_2 / x_1)}{\omega^2 (t_2 - t_1)}$$

**S**，沉降系数，单位  
离心力场中实验测得  
的沉降速度。

# 大分子溶液的超速离心沉降

沉降平衡法测大分子化合物的分子量（低速离心1万倍）

$$cA \frac{dx}{dt} = DA \frac{dc}{dx}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{MD(1 - \bar{V}\rho_0)\omega^2 x}{RT}$$

$$\frac{dc}{c} = \frac{M(1 - \bar{V}\rho_0)\omega^2 x dx}{RT}$$

$$M = \frac{2RT \ln(c_2 / c_1)}{(1 - \bar{V}\rho_0)\omega^2 (x_2^2 - x_1^2)}$$

# 大分子电解质溶液的电泳

- 大分子电解质溶液中大分子离子是带电的，因此会象溶胶一样有电泳现象
- 电泳淌度正比于离子的电荷 $z$ ，反比于摩擦系数 $f$ ，球形粒子 $f=6\pi\eta r$
- 同一电场中，分子量小的，带电荷多的，运动速度快，因此可用电泳方法将混合蛋白质分离
- 测定电泳的方法常见的有界面移动电泳、显微电泳以及区域电泳

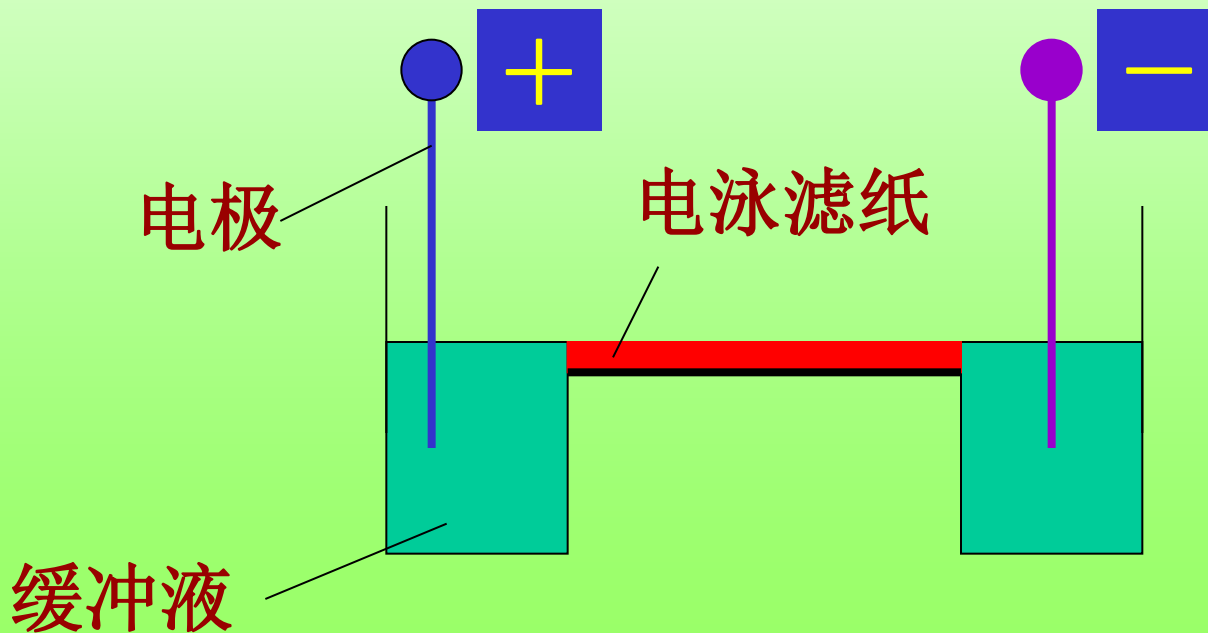
测定方法	适用相对分子 量范围	相对分子量类型
渗透压法	$3 \times 10^4 \sim 10^6$	$M_n$
沸点升高法	$< 3 \times 10^4$	$M_n$
凝固点下降法	$< 3 \times 10^4$	$M_n$
蒸气压下降法	$< 3 \times 10^4$	$M_n$
端基分析法	$< 3 \times 10^4$	$M_n$
光散射法	$10^4 \sim 10^6$	$M_w$
超速离心沉降平衡	$10^4 \sim 10^7$	$M_w$
超速离心扩散速率	$10^4 \sim 10^7$	$M_z$
粘(黏)度法	$10^4 \sim 10^7$	$M_\eta$

## 9.7 大分子电解质溶液的电泳

- 在偏离等电点时，蛋白质分子上带有一定数量的净电荷，在电场作用下，溶液中的蛋白质分子便可定向移动。不同蛋白质所带电荷的数量不同，等电点也不相同，其电泳速度亦不相同，从而可以分离、分析不同蛋白质。常用的实验方法有纸电泳与等电聚焦两种。

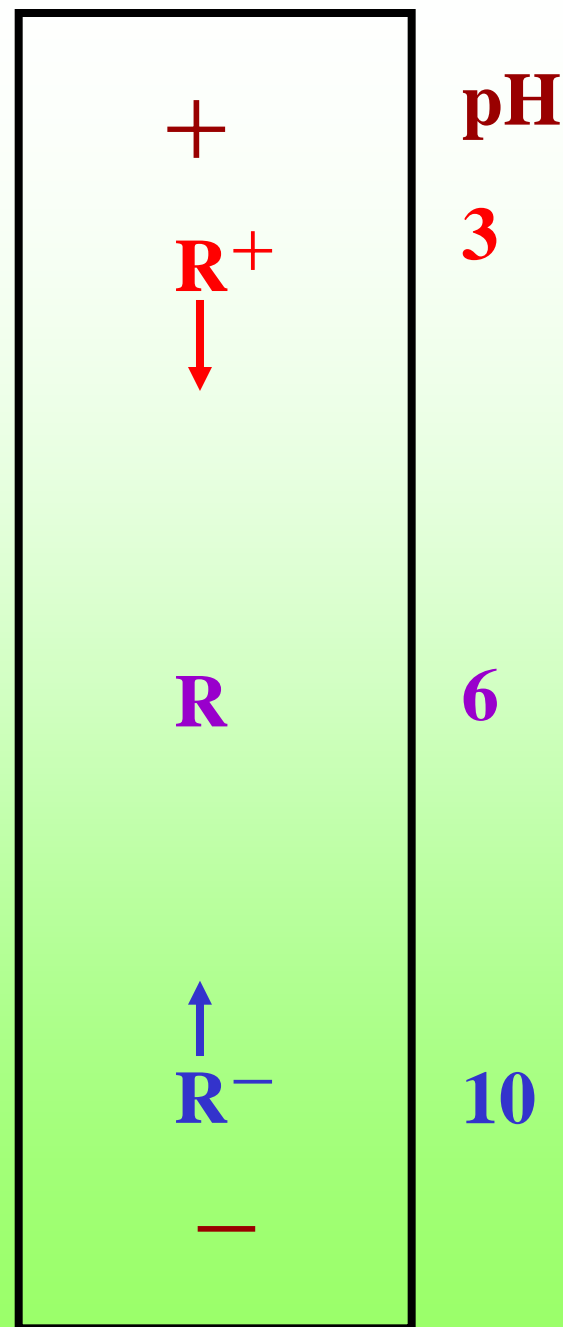
# 1、纸电泳

- 蛋白质是弱电解质，所带电荷强烈地受溶液的pH值的影响，因此，电泳一般在缓冲溶液中进行(保持溶液pH值恒定)。
- 不同成分以自己特有的速率移动，分布于不同的位置，经显色后，可进行分析。



## 2、等电聚焦

- 假设样品中有一种等电点pH值为6的蛋白质，当其处于pH>6的介质中时，分子因带负电而向上移动；若其处于pH<6的介质中时，分子因带正电而向下迁移，最终到达等电pH时，蛋白质分子因不带电荷而聚焦于等电pH值处。



## 9.8 凝胶

- 在一定条件下，高分子溶液(如琼脂、明胶等)或溶胶(如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，硅酸等)的分散质颗粒在某些部位上相互联结，构成一定的空间网状结构，分散介质(液体或气体)充斥其间，整个体系失去流动性，这种体系称为凝胶。
- 凝胶由凝胶骨架和充斥其中的介质构成，是处于固态和液态之间的一种中间状态，兼具固体和液体的某些特点，但与固体和液体又不完全相同。凝胶的特殊结构决定了它在农业、食品和生命科学中具有重要意义。



# 1、凝胶的结构及稳定性

- 凝胶的结构及稳定性取决于分散质颗粒间相互作用的强弱，可分为三类：
- (a)以化学键交联
- 这类凝胶颗粒间作用力最强，结构最稳定，如硅酸凝胶、硫化橡胶等。
- (b)以范德华力交联
- 作用力较弱，结构易遭破坏。如黏土等。
- (c)以氢键或静电引力交联
- 作用力较强，稳定性介于上述二者之间，如蛋白质凝胶。

## 2、凝胶的类型

- 根据分散相颗粒的性质(刚性或柔性), 可将凝胶分为弹性凝胶或刚性(脆性)凝胶两类。
- 刚性凝胶的颗粒是刚性的, 对液体的吸收没有选择性, 且吸液前后体积基本不变, 多用作吸附剂、催化剂、过滤器等。多数无机凝胶( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等)属于此类。
- 弹性凝胶的颗粒是柔性的, 对液体的吸收有严格的选择性, 如明胶在水中能溶胀, 在苯中却不能。弹性凝胶吸液前后, 体积发生明显变化。高分子溶液形成的凝胶多为弹性凝胶。含液量很多的弹性凝胶又称冻胶或软胶, 如琼脂软胶, 含水量可达99%以上。

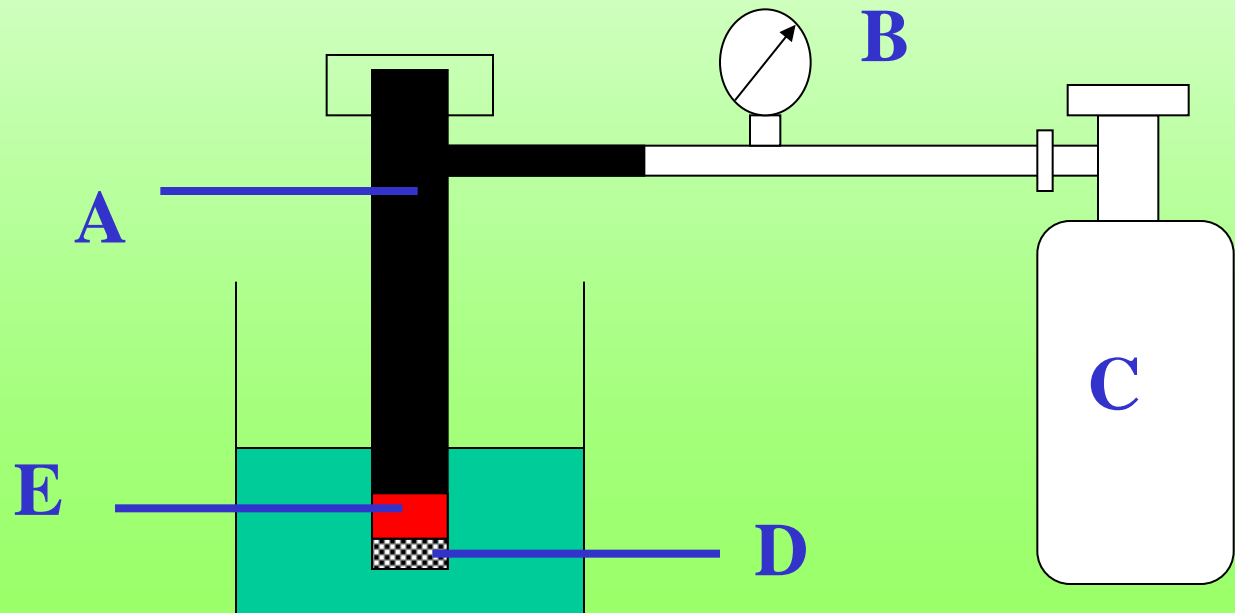
### 3、凝胶的制备

- 可以由两种方法制备凝胶。
- 一种方法是把干凝胶浸到合适的液体介质中，通过吸收液体得到，这种方法称为溶胀法，只适用于高分子物质。
- 另一种方法是由高分子溶液(或溶胶)通过降低其溶解度(或稳定性)，使其分散质(或分散相粒子)析出并相互联结成网状骨架而形成凝胶，此过程称为胶凝。

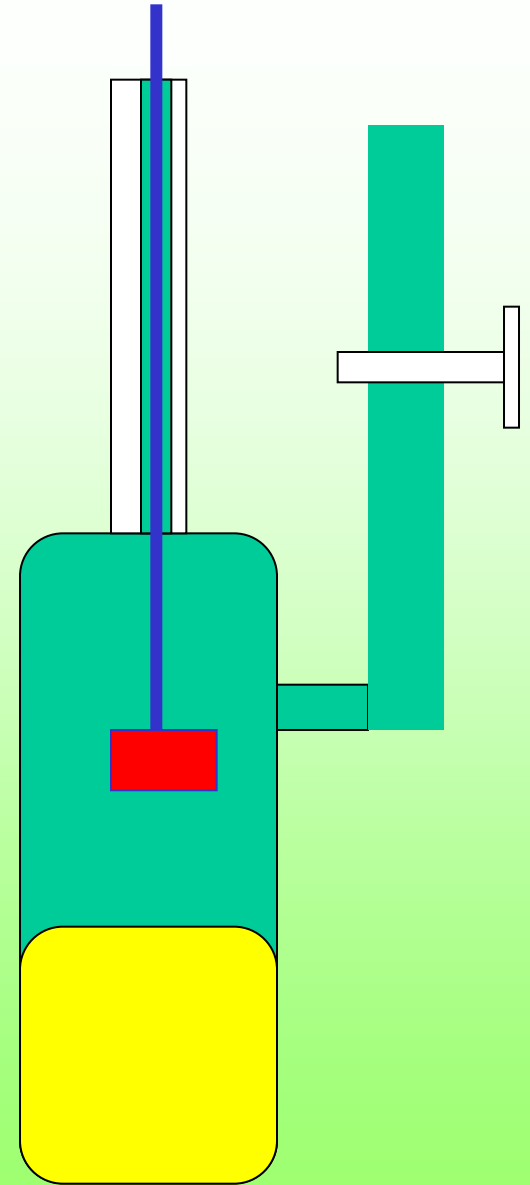
- 溶胀作用
- 单位质量干凝胶吸收液体的量称为溶胀度。
- a)溶胀是放热过程，温度升高，溶胀度减小。少数凝胶会因温度升高由有限溶胀变成无限溶胀，如动物胶、明胶在水中的情况。
- b)pH值能通过改变蛋白质类凝胶的荷电情况来影响溶胀度。如明胶等电点pH值为4.7，此时溶胀度最小。偏离等电点时，明胶带电，溶胀度增大，pH值偏离一定程度后，由于高浓度离子的存在，引起明胶脱水，溶胀度又减小。皮肤被蚊虫、蜂蚁等叮咬后出现红肿，可能与pH值导致溶胀度增大有关。

- c) 电解质对溶胀度的影响
- 起主要作用的是阴离子，阳离子( $\text{H}^+$ 除外)的作用与阴离子相比可忽略。阴离子对溶胀度的影响按大小排序如下：
- $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-}$
- 排在 $\text{Cl}^-$ 前面的能加大溶胀度，后面的减小溶胀度，主要是由于各离子的水化程度不同所致。

- 凝胶吸收液体介质后体积增大。在溶胀时，凝胶自身产生的阻止其在介质中溶胀的压强称为**溶胀压**。
- 干燥的麦粒置于饱和氯化锂溶液中后，麦粒能发生显著的溶胀，而饱和氯化锂的渗透压可达1000大气压，这表明溶胀压大于溶液的渗透压。



- 溶胀过程中的总体积减小
- 凝胶溶胀时凝胶体积增大，但凝胶体积的增大小于凝胶所吸收的液体介质的体积。
- 被凝胶吸收的液体介质，有一部分和凝胶颗粒牢固地结合，形成溶剂化层。溶剂化了的液体介质，其分子定向排列，不能按热运动的原则自由运动，在空间排布得较紧密，具有较小的体积。



# 凝胶的应用

- 1)凝胶色谱
- 采用多孔性凝胶颗粒填充色谱柱，当样品流经色谱柱时，样品中相对分子质量较大的分子只能进入较大的凝胶孔中，停留时间短，而相对分子量较小的分子几乎可以进入所有的凝胶孔洞，在色谱柱中停留时间长。当以溶剂淋洗时，相对分子量大的分子将先行洗出，从而达到分离的目的。
- 2)凝胶电泳
- 由于凝胶的网孔结构对蛋白质分子的筛分作用，使各物质的电泳速度差距加大，因而获得比一般电泳和纸层析好得多的分离效果。



# 第9章 作业

- p413
- 1、 2、 6、 7、 12、 13、 11