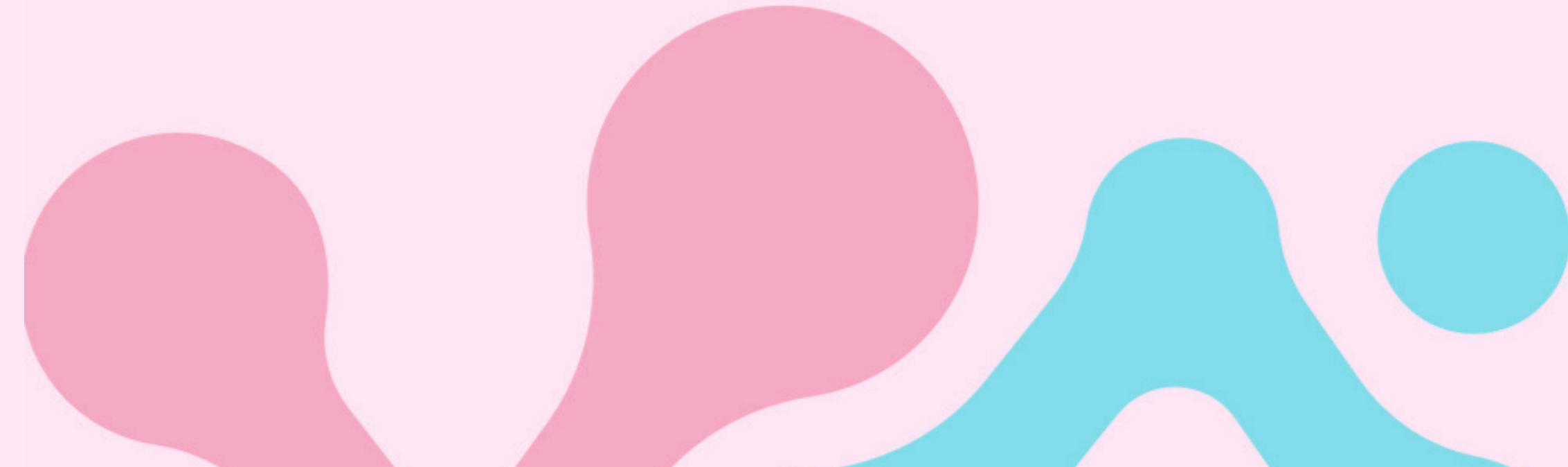


# Розділ: Фізичні та фізико-хімічні основи хіміко-біологічних процесів і фармацевтичної технології

## Властивості високомолекулярних сполук. Гелі



# Класифікація високомолекулярних сполук (ВМС)

## 1. За походженням:

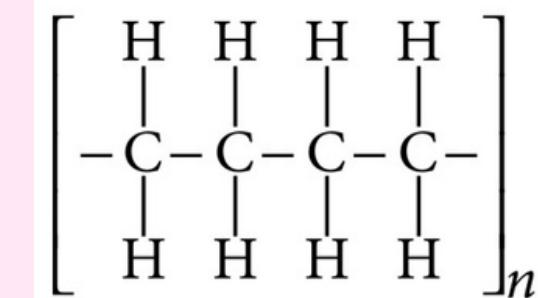
- **Природні ВМС** – утворюються у живих організмах.
- **Приклади:**
  - білки (протеїни)
  - полісахариди (крохмаль, целюлоза)
  - натуральний каучук
- **Синтетичні ВМС** – отримують штучно в результаті полімеризації або поліконденсації.
- **Приклади:**
  - синтетичні каучуки (полібутадієн, поліхлоропрен)
  - поліетилен, полівінілхлорид, поліаміди



## 2. За складом основного ланцюга макромолекул:

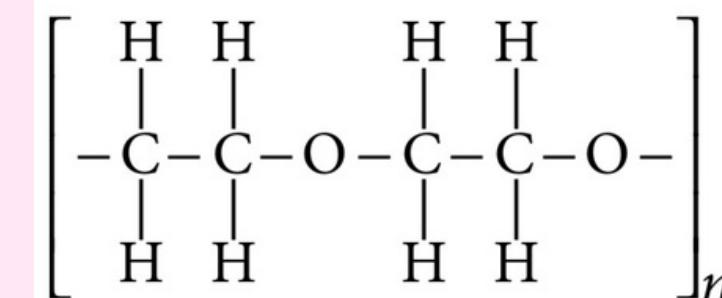
- **Карболанцюгові ВМС** – ланцюг складається лише з атомів Карбону (C).

Приклад: поліетилен



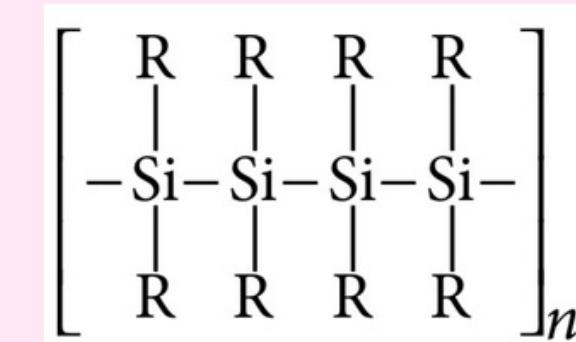
- **Гетероланцюгові ВМС** – крім атомів Карбону містять гетероатоми (O, N, P, S тощо).

Приклад: полігліколі



- **Елементоорганічні ВМС** – у ланцюзі є атоми елементів, не властивих природним сполукам (Si, Al, Ti, Pb, Sb).

Приклад: силіційорганічні полімери (полісилани)



### 3. За структурою полімерного ланцюга:

- **Лінійні ВМС** – макромолекули утворюють довгі неперервні ланцюги.

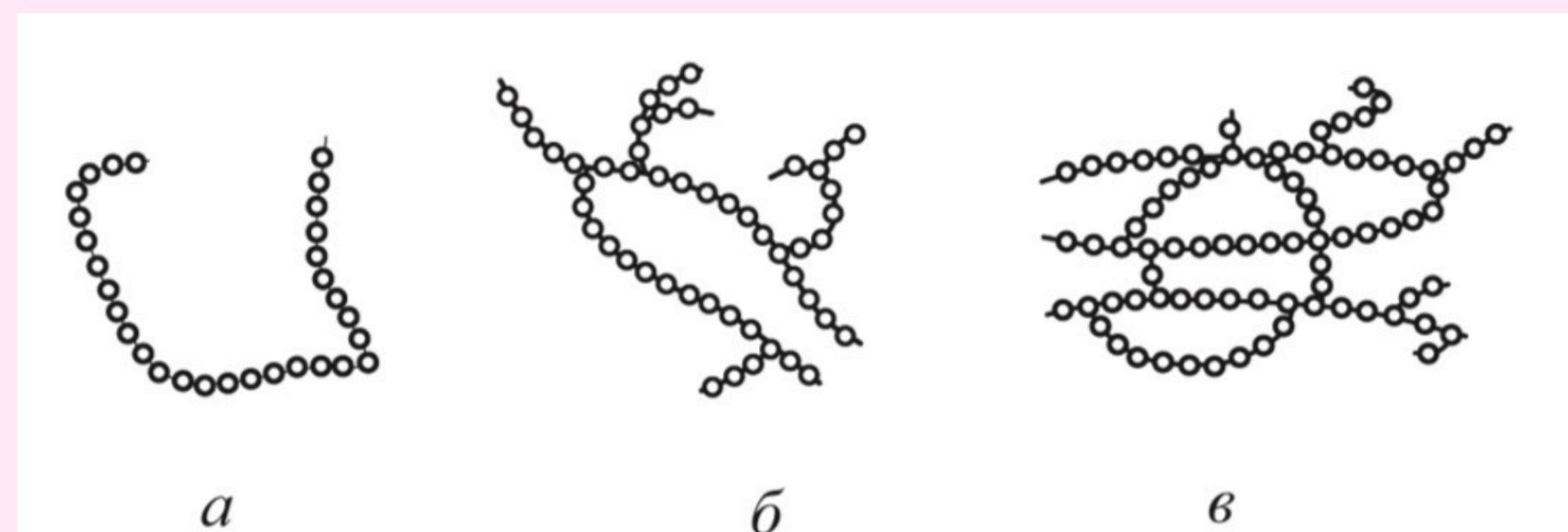
Приклад: поліетилен

- **Розгалужені ВМС** – мають головний ланцюг із боковими відгалуженнями.

Приклад: амілопектин (розгалужений полісахарид)

- **Просторові (сітчасті, тривимірні) ВМС** – ланцюги з'єднані поперечними хімічними зв'язками у тривимірну сітку.

Приклад: фенолформальдегідна смола



*Рис. 8.1. Структури ВМС:*  
*а – лінійна; б – розгалужена; в – просторова*

#### 4. За формою макромолекул:

- **Глобулярні ВМС** – мають форму згорнутих кульоподібних структур (глобул).

*Приклади: білки, ферменти, гемоглобін.*

Можуть розгортатися під впливом зовнішніх чинників і переходити у фібрилярну форму.

- **Фібрилярні ВМС** – складаються з витягнутих лінійних або слабко розгалужених ланцюгів, які утворюють фібрили (пучки молекул).

*Приклади: целюлозні волокна, поліакрилат натрію.*

#### 5. За природою сполук:

- **Органічні ВМС** – основа з атомів Карбону.
- **Неорганічні ВМС** – містять інші елементи;

*приклад — пластична сірка.*





# МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

## 1. Природні ВМС

- Містяться в рослинних і тваринних організмах.
- Методи виділення:
  - екстракція;
  - фракційне осадження;
  - інші фізико-хімічні методи.
- Приклади: білки, крохмаль, целюлоза, натуральний каучук.



## 2. Синтетичні ВМС

Одержано із низькомолекулярних сполук (мономерів) за допомогою таких методів:

**а) Полімеризація** - реакція сполучення великої кількості однакових мономерів із кратними зв'язками.

- Особливості:
  - не виділяються побічні продукти;
  - утворюються довгі ланцюги з повторюваних ланок.
- Приклади: поліетилен, полівінілхлорид (ПВХ), поліізобутилен.

Загальна схема:



**б) Поліконденсація** - сполучення молекул однакової або різної будови з виділенням низькомолекулярних сполук (наприклад,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ).

- Умова: мономери повинні містити щонайменше дві функціональні групи ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ).
- Результат:
  - при біфункціональних мономерах  $\rightarrow$  лінійні або циклічні ВМС;
  - при три- чи тетрафункціональних  $\rightarrow$  просторові (сітчасті) ВМС.
- Приклад реакції:
- $n(\text{HO}-\text{R}-\text{OH}) + n(\text{HO}-\text{R}'-\text{OH}) \rightarrow (-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{R}'-)_n + n\text{H}_2\text{O}$



### 3. Метод хімічних перетворень

- Суть: перетворення вже готових полімерів шляхом хімічних реакцій.
- Мета:
  - введення нових функціональних груп;
  - перетворення наявних груп;
  - зшивання макромолекул або деструкція (руйнування).
- *Типи реакцій:*
  - **Полімер-аналогічні перетворення**
  - — зміна функціональних груп без руйнування основного ланцюга.
  - **Приклад:** нітрування целюлози → трінітрат целюлози.
  - **Макромолекулярні реакції**
  - — утворення нових полімерних структур через зшивання.
  - **Приклад:** зшивання поліакрилової кислоти етиленгліколем → просторовий полімер з новими властивостями.





## Полідисперсність ВМС

- У процесі **полімеризації** або **поліконденсації** утворюються макромолекули різних розмірів, але з **однаковими мономерними ланками**.
- Така суміш полімерів називається **полідисперсною системою**, а властивість — **полідисперсністю**.
- Якщо всі макромолекули мають **однакову молекулярну масу** — полімер **монодисперсний**.



# Середня молекулярна маса

Для характеристики полідисперсної ВМС використовують середню молекулярну масу, значення якої залежить від методу визначення.

## а) Середньочисельна молекулярна маса ( $M_n$ )

Показує середню масу однієї молекули полімеру, з урахуванням кількості молекул кожного виду.

- $N_i$  — число молекул з масою  $M_i$ .

Методи визначення:

- осмометричний;
- кріоскопічний;
- ебуліоскопічний.

Ці методи визначають число частинок у розчині.

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Найпоширенішими методами визначення молекулярної маси ВМС є осмометричний і віскозиметричний.

## б) Середньомасова молекулярна маса ( $M_w$ )

Характеризує середню масу, з урахуванням внеску кожної фракції за масою.

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Методи визначення:

- дифузійний;
- світлорозсіяння;
- ультрацентрифугування;
- седиментаційний.





# Розчинення та набухання полімерів

## 1. Розчинення

**Контракція** — зменшення об'єму системи при проникненні розчинника.

Розчинення відбувається самочинно, якщо  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ .

## 2. Набухання

**Набухання** — однобічний процес проникнення молекул розчинника в полімер.

*Види набухання:*

**Необмежене** — переходить у розчинення, утворюється гомогенна система.

**Обмежене** — процес взаємодії полімеру з низькомолекулярною рідиною, обмежений стадією набухання (однобічний процес проникнення молекул розчинника у фазу полімеру).

*Фактори, що впливають:*

Полярність полімеру та розчинника

Гнучкість макроланцюга

Молекулярна маса

Агрегатний стан (аморфний/кристалічний)



# Осмотичний тиск розчинів ВМС

**Закон Вант-Гоффа** для низькомолекулярних речовин:

$$\pi = cRT \quad \text{або} \quad \pi = \frac{cRT}{M}$$

де  $c$  — масова концентрація,  $M$  — молярна маса.

**Розчини полімерів:**

Осмотичний тиск вище за розраховане за законом Вант-Гоффа.

Експериментально описується **рівнянням Галлера**:

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

де  $A$  — константа, що залежить від полімеру й розчинника.



# В'язкість розчинів полімерів

- Особливості:

В'язкість значно більша, навіть у розбавлених розчинах.

Розчини ВМС можуть проявляти аномальну в'язкість: не підпорядковуються законам Ньютона та Пуазейля.

Зі збільшенням тиску макромолекули орієнтуються, і в'язкість зменшується.

В'язкість залежить від концентрації, молекулярної маси та гнучкості ланцюгів.

- Рівняння Штаудінгера для розбавлених розчинів:

$$\eta_{\text{пит}} = KMc$$

де  $K$  — константа для полімеру в даному розчиннику,

$M$  — молекулярна маса,

$c$  — масова концентрація.

- Рівняння Марка-Куна-Хаувінка:

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

$M$  — молекулярна маса,

$\alpha$  — коефіцієнт форми макромолекул (0,5-1,0).



# Агрегативна стійкість розчинів ВМС

**Агрегативна стійкість** – здатність розчинів ВМС залишатися стабільними у термодинамічній рівновазі.

**Висолювання** – процес виділення в осад розчиненої ВМС шляхом додавання електролітів .

- **Механізм висолювання:** зменшення розчинності полімеру у розчині електроліту.

**Ліотропні ряди іонів** – порядок іонів за **висолюючою здатністю**:

Катіони:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$

Аніони:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$

Чим більше іон зв'язує молекули розчинника, тим сильніша його висолююча дія.



# ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТИ

**Поліелектролітами** називають ВМС, які містять іоногенні групи та здатні в розчинах розпадатися на іони. За характером утворених іонів поліелектроліти поділяють на три групи:

1. **Кислотні поліелектроліти** – містять групи:  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{OSO}_3^-$
2. **Основні поліелектроліти** – містять групи:  $-\text{NH}_3^+$
3. **Поліамфоліти** – містять одночасно кислотні та основні групи
  - **Приклади** – Найважливіші представники: **білки**.
  - **Ізоелектрична точка (ІЕТ)** – значення  $\text{pH}$ , при якому число іонізованих кислотних груп = числу іонізованих основних груп.
  - **Дисоціація білків залежно від  $\text{pH}$ :**
    - $\text{pH} < \text{IET} \rightarrow$  білок набуває додатного заряду  $\rightarrow$  рух до катода при електрофорезі
    - $\text{pH} > \text{IET} \rightarrow$  білок набуває від'ємного заряду  $\rightarrow$  рух до анода
    - $\text{pH} = \text{IET} \rightarrow$  білок нейтральний, макромолекули згортуються в клубок
  - **Властивості білкових розчинів залежно від  $\text{pH}$ :**
    - Осмотичний тиск, в'язкість та ступінь набухання мінімальні при ІЕТ
    - Заряджені білки мають витягнуту форму ланцюгів



# Коацервація

- **Визначення:** процес утворення нової фази в концентрованих розчинах ВМС через асоціацію макромолекул.
- **Механізм:**
  - Макромолекули утворюють асоціати.
  - Зі збільшенням концентрації або зі зниженням температури асоціати збільшуються в розмірі та стійкості.
  - Великі асоціати формують окрему фазу — **коацерват**.
- **Фази:**
  - **Коацерват:** багата на розчинену речовину фаза.
  - **Рівноважна рідина:** фаза з низькою концентрацією розчиненої речовини, що перебуває у рівновазі з коацерватом.
- **Застосування:** мікрокапсулювання для захисту лікарських речовин від навколишнього середовища.



# Мембранна рівновага Доннана

- **Визначення:** рівновага, що встановлюється в системі розчинів, розділених мембраною, непроникною для одного виду іонів (зазвичай макроіонів).
- **Механізм:**
  - Макромолекули/іоni не дифундують через мембрану.
  - Іоni, що можуть проходити, розподіляються так, щоб добуток концентрацій однакових іонів по обидва боки мембрани був рівним:

$$([Na^+]_{in})([Cl^-]_{in}) = ([Na^+]_{out})([Cl^-]_{out})$$

- Виникає нерівномірний розподіл іонів та електричний потенціал мембрани.





# ДРАГЛІ

**Драглі** - розчини ВМС, які втрачають текучість і набувають властивостей твердих тіл (міцність, пружність, збереження форми).

- **Причина здраглювання:** утворення зв'язків між макромолекулами → формування просторової сітки.
- **Фактори впливу на здраглювання:**
  1. **Механічна дія** (перемішування, струшування) → драглі можуть знову стати рідиною; після припинення дії система здраглюється знову.
  2. **Температура:** підвищення перешкоджає здраглюванню, знижує контакти макромолекул.
  3. **Концентрація:** підвищення концентрації сприяє здраглюванню (частота зіткнень макромолекул  $\uparrow$ ).
  4. **pH** для поліамфолітів (наприклад, білків): здраглювання максимальне у ізоелектричній точці.





# Властивості драглів

**Тиксотропія** - здатність драглів під механічною дією (перемішування, струшування) **переходити в рідкий стан**, а після припинення дії — знову утворювати драглі.

**Синерезис** - **самочинне виділення рідкої фази з драглів**, що призводить до утворення двох макрофаз: рідкої та драглеподібної; рідка фаза містить розчин ВМС меншої концентрації.

**Дифузія** - процес **переміщення низькомолекулярних речовин через драглі**, який у розбавлених системах підпорядковується закону Фіка, а у концентрованих залежить від структури, концентрації та природи речовини, що дифундує.



Тест 1. Розчин вінілпіролідону широко застосовується у фармації для пролонгування дії лікарських речовин. Його середньочисельну молекулярну масу можна визначити методом:

- A. \*Осмометрія
- В. Поляриметрія
- С. Кондуктометрія
- D. Кріоскопія
- E. -

Для визначення середньочисельної молекулярної маси ВМР застосовують, як правило, метод осмометрії. Цей метод дозволяє визначити число молекул ВМР у розчині.

## Тест 2. Як називається процес осаджування розчинів ВМС при дії на них концентрованих розчинів електролітів?

- A. \*Висолювання
- B. Коацервація
- C. Коагуляція
- D. Пептизація
- E. Синерезис

Процес виділення в осад розчиненої ВМС шляхом додавання електролітів називають висолюванням. Висолювання. зумовлене зниженням розчинності ВМС при введенні електролітів.

**Тест 3. Синтетичні високомолекулярні сполуки контактних лінз набрякають у вологому середовищі очей. Набрякший матеріал лінз має певну кількість води. Це приклад такого виду набрякання:**

- A. \*Обмежене**
- В. Необмежене**
- С. Синтетичне**
- D. Кінетичне**
- E. Адгезійне**

Обмеженим набуханням називається процес взаємодії полімеру з низькомолекулярною рідиною, обмежений стадією набухання (однобічний процес проникнення молекул розчинника у фазу полімеру). Самодовільне розчинення полімеру не відбувається, тобто ланцюги полімеру повністю не відділяються один від одного, при цьому утворюються дві співіснуючи фази. Одна фаза є розчином низькомолекулярної рідини в полімері, а друга - чистою низькомолекулярною рідиною. Ці фази розділені видимою поверхнею поділу і перебувають у рівновазі