

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

Властивості високомолекулярних сполук. Гелі



Класифікація високомолекулярних сполук (ВМС)

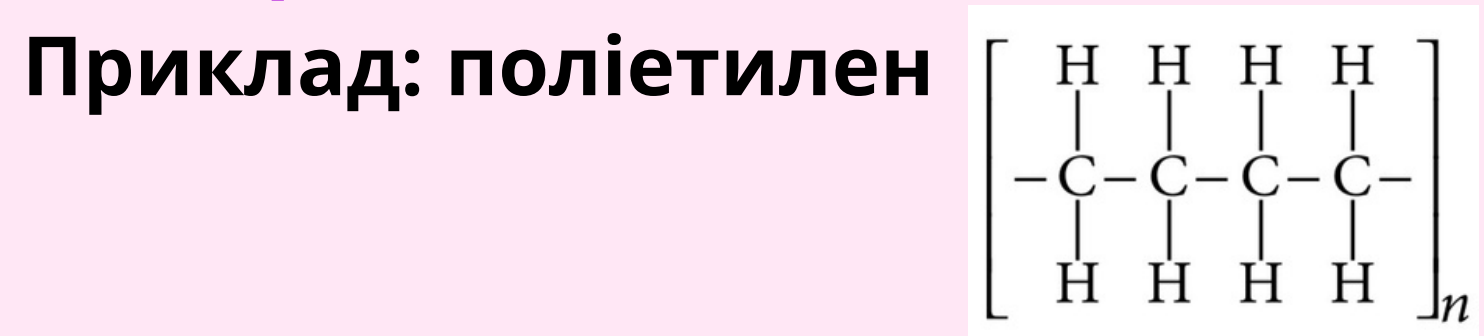
1. За походженням:

- **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 (С).

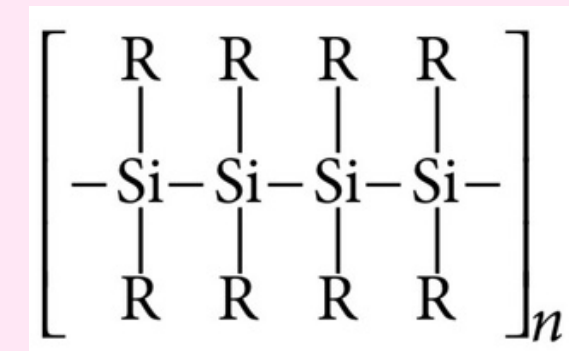


- **Гетероланцюгові ВМС** – крім атомів Карбону містять гетероатоми (О, N, Р, S тощо).



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

Приклад: силіційорганічні полімери (полісилани)



3. За структурою полімерного ланцюга:

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

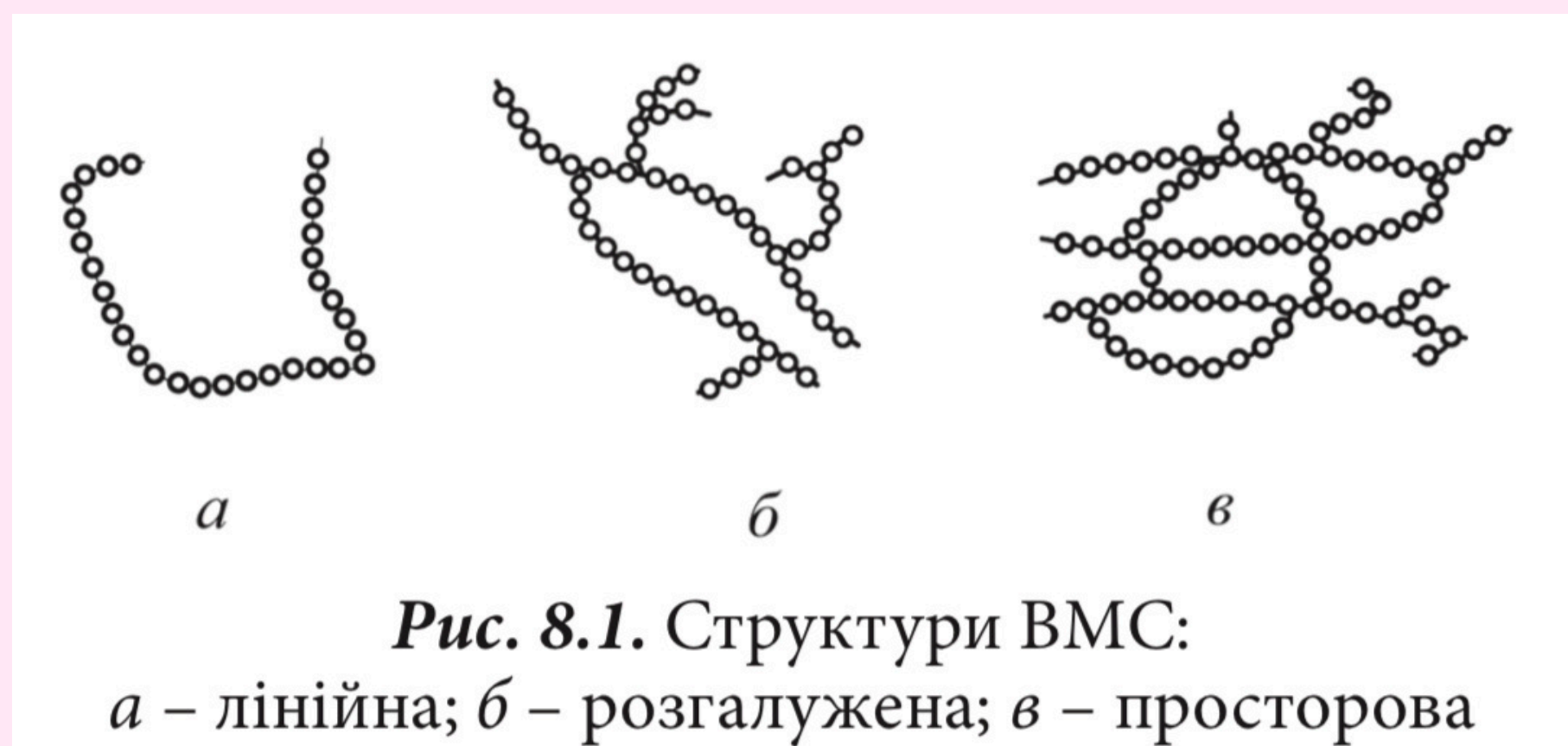
Приклад: поліетилен

- **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



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 слабо 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.



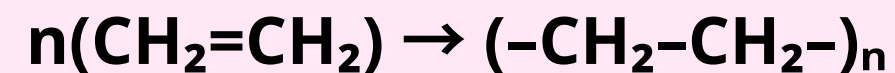
2. Синтетичні ВМС

Одержують 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, H_2O , NH_3 , 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 .

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

Методи визначення:

- осмометричний;
- кріоскопічний;
- ебуліоскопічний.

Ці методи визначають число частинок у розчині.

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;
- світлорозсіювання;
- 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 — одnobічний 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 (одnobічний 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.

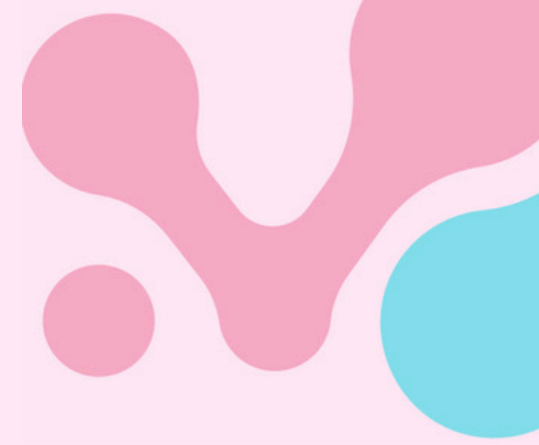
Розчини полімерів:

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:

$$\eta_{\text{пит}} = K M c$$

де K — константа для полімеру в даному розчиннику,

M — молекулярна маса,

c — масова концентрація.

- Рівняння Марка-Куна-Хаувінка:

$$[\eta] = K M^{\alpha}$$

M — молекулярна маса,

α — 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 рН, при якому число іонізованих кислотних груп = числу іонізованих основних груп.
 - **Дисоціація білків залежно від рН:**
 - $\text{pH} < \text{IET} \rightarrow$ 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 згортаються в клубок
 - **Властивості білкових розчинів залежно від рН:**
 - 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/іони не дифундують через мембрану.
 - Іони, 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 ↑).
 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**
- B. Поляриметрія**
- C. 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?

- А. *Висолювання**
- В. Коацервація**
- С. Коагуляція**
- Д. Пептизація**
- Е. 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**
- B. Необмежене**
- C. 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 співіснуючі фази. Одна фаза є розчином низькомолекулярної рідини в полімері, а друга – чистою низькомолекулярною рідиною. Ці фази розділені видимою поверхнею поділу і перебувають у рівновазі