**Вступ. Полімери і їх класифікація**

***План***

1. ***Вступ***
2. ***Основні поняття хімії ВМС***
3. ***Класифікація ВМС***
4. ***Хімічна будова і структура полімерів***

Сучасний науково-технічний прогрес неможливий без створення нових спеціальних матеріалів, що мають специфічні властивості, які, на перший погляд, навіть немислимі. Це жорсткість й еластичність, твердість і надтекучість, розчинність у воді й нерозчинність, газопроникність та газонепроникність тощо. Такі протилежні властивості, які виключають одне одного, поєднуються в полімерах.

***Високомолекулярними сполуками*** (ВМС) називають речовини, молекули яких складаються з великої кількості атомів (десятки і сотні тисяч), а молярна маса сягає 104...106г/моль і більше. Молекули ВМС називають макромолекулами, їх розміри знаходяться в інтервалі –1...100нм. Унаслідок значної молярної маси ВМС нелеткі і не здатні до перегонки. Під дією зовнішніх факторів (температури, кисню, вологості) макромолекули легко піддаються деструкції, тобто змінюють свою форму і розпадаються. Більшість ВМС під час нагрівання поступово розм’якшуються, тобто не мають чіткої температури плавлення. Температура розкладання цих речовин нижча за їх температуру кипіння. ВМС не можуть знаходитися в газоподібному стані.

ВМС, молекули яких побудовані шляхом багаторазового повторення тих чи інших структурних одиниць, називають ***полімерами***.

**Основні поняття хімії ВМС.**

Мономер – Низькомолекулярні речовини, молекули яких взаємодіють між собою з утворенням макромолекул.

Структурна ланка – Група атомів згідно мономеру, що багаторазово повторюються.

Полімер – Речовина, яка складається з макромолекул з різним ступенем полімеризації.

Макромолекула – Молекула ВМС побудована з структурних ланок, які багаторазово повторюються.

Матеріал на основі полімеру – Полімер у вигляді композиції з іншими речовинами

Вироби з полімерів – Вироби з матеріалу на основі полімеру

***За походженням*** ВМС поділяються на природні і синтетичні. Особливо велику роль у життєдіяльності людини займають природні ВМС, до яких належать білки і полісахариди – основні поживні речовини, а також нуклеїнові кислоти, натуральний каучук та інші біополімери.

Білки або протеїни – найскладніші за будовою сполуки в природі. Молярна маса деяких білків перевищує1 млн. г/моль. Макромолекули білків побудовані з залишків α-амінокислот. Виняткова властивість протеїнів – самоорганізація будови, тобто вони здатні самочинно створювати певну властиву тільки даному типу білків просторову структуру.

Найбільш поширеними в природі полісахаридами є крохмаль і целюлоза. Макромолекули крохмалю складаються з ланок α-глюкози і мають різну довжину. Крохмаль – найважливіший харчовий продукт, він складає основну поживну частину хліба, картоплі, різноманітних круп. Фактично природний крохмаль є сумішшю полісахаридів, які відрізняються не тільки розміром макромолекул, але й будовою. У воді крохмаль набрякає, утворюючи однорідну густу рідину – клейстер. Піддаючи крохмаль гідролізу одержують декстрин, патоку і глюкозу. Целюлоза або клітковина – основна частина рослин, яка надає їм міцності та еластичності. Макромолекули клітковини складаються з ланок β-глюкози і мають значно більшу довжину, ніж макромолекули крохмалю.

 До переваг синтетичних ВМС відносять те, що їх можна одержати з заданими властивостями – міцністю, еластичністю, хімічною і термічною стійкістю. Синтетичні ВМС одержують двома методами: полімеризацією і поліконденсацією. Сучасна промисловість синтезує тисячі типів ВМС. Найбільш поширеними з них є поліетилени, полістироли, поліаміди тощо

Термін полімер акцентує увагу на те, що його макромолекула, тобто молекула полімера, це численні лінійні, розгалужені східчасті або сітчасті (дво - або тривимірні) малі системи, які складаються з однакових або різних елементів.

Поняття полімер визначає передусім не склад речовини, а те, як вона побудована. Полімери – це форма організації матерії.

Полімерні матеріали являють собою складні системи, з яких можна виділити ряд важливих підсистем (решітка, атом, атомні групи, макромолекули і інші). Всі ці підсистеми зв’язані між собою, тобто на зовнішню дію відгукуються різними властивостями. В цілому для аналізу властивостей таких матеріалів використовують ідеї і методи фізики твердого тіла, термодинаміки і статистичної фізики.

Полімери побудовані з макромолекул до складу яких входять десятки і сотні тисяч атомів. В зв’язку з цим такі матеріали мають велику відносну молекулярну масу. Лінійні макромолекули являють собою атомні ланцюги, в яких певні ланки, що утворилися в процесі полімеризації з молекул низькомолекулярних сполук мономерів, багаторазово повторюються.

Полімерні матеріали можуть знаходитися в трьох релаксаційних станах - склоподібному, високоеластичному і в’язкотекучому. Відмінність між ними проявляється не тільки в інтенсивності теплового руху структурних елементів, а й в характері деформацій. Так, зовнішня механічна дія на полімер, що перебуває у високоеластичному стані зумовлює пружні деформації а у в’язкотекучому – необоротні, пластичні деформації.

Полімерні матеріали поділяються на три основні класи: органічні, неорганічні і кремнійоорганічні. До складу органічних і кремнійоорганічних полімерів входить кисень і водень. Органічні полімери, в порівнянні з неорганічними, мають більш ширше застосування в техніці і становлять більший інтерес в науці.

Класифікації ВМС

**За типом атомів, які складають основний ланцюг**

Гомоланцюгові ВМС – ланцюг складається з однакових атомів Гетероланцюгові ВМС – ланцюг складається з різних атомів

**За походженням**

Неорганічні – алмаз, графіт, кварц та ін.

Органічні – полісахариди (крохмаль, глікоген, целюлоза), білки, нуклеїнові кислоти, натуральний каучук.

Штучні – хімічна модифікація природних полімерів (волокна, одержані на основі целюлози – ацетатне, віскозне)

Синтетичні одержані синтезом низькомолекулярних сполук (поліетилен, поліпропілен, фенолоформальдегідні смоли)

**За складом**

Гомополімери – складаються з однакових структурних ланок Кополімери – складаються з різних структурних ланок

**За характером розміщення структурних ланок**

Регулярні – певний порядок в сполученні структурних ланок Нерегулярні – розміщення структурних ланок носить безладний характер

**За властивостями**

Термопласти – при нагріванні багаторазово змінюють форму. Реактопласти – при нагріванні не змінюють форму

**За просторовим розміщенням**

Стереонерегулярні (атактичні)

Стереорегулярні – ізотактичні, синдіотактичні

**За методом синтезу**

Одержані реакцією полімеризації

Одержані реакцією поліконденсації

**За формою молекул** – лінійні, розгалуженні, сітчасті (дво- і тривимірні)

**За характеристичними групами**

Поліалкани, поліолефіни, поліаміди, поліетери, поліестери, полінітрили.

*Карболанцюгові полімери*

Насичені вуглеводні (Поліетилен поліпропілен)

Ненасичені вуглеводні (Полібутадієн, поліізопрен)

Ароматичні вуглеводні та їх похідні (полістирен)

Галогенопохідні вуглеводів (полівінілхлорид, політетрафторетилен)

 

*Карболанцюгові полімери*

Спирти та їх естери (полівініловий спирт, полівінілацетат)

Альдегіди та кетони (поліакролеїн, поліметилвінілкетон)

Кислоти та їх похідні (поліметакрилова кислота, поліметалметакрилат)

Аміни (полівініламін)

Етери (поліетиленоксид)

Естери (поліетилентерефталат)

Аміди (полігексаметиленадіпамід)

*Полімери з неорганічним головним ланцюгом*

(Полісилоксани, поліалюмоксани)

В залежності від способу отримання, фізичних і хімічних властивостей та застосування органічних полімерів їх поділяють на три групи: еластоміри, пластики (пластмаси) і полімерні волокна.

1. **Основні ознаки груп полімерів.**
2. *Еластоміри* характеризуються високоеластичними властивостями при звичайній кімнатній температурі, їх температура склування (температура, при якій полімери при охолодженні переходять в склоподібний стан нижча 0° С. Серед еластомірів найбільш практичне значення мають каучуки.
3. *Пластики* характеризуються інтенсивними міжмолекулярними взаємодіями. Тому температура силування або плавлення цих полімерів вища 80°С. При звичайних температурах пластмаси знаходяться в твердому кристалічному або аморфному (склоподібному) стані. Пластмаси – важливі конструкційні матеріали, часто – замінники металів.
4. *Волокноутворюючі* полімери знаходяться в кристалічному стані і характеризуються сильними міжмолекулярними зв’язками. Температура плавлення цих полімерів 100-300°С. Природні і синтетичні волокна є основою для створення текстильних матеріалів і виробів.
5. *Біополімери* складають основу живої природи і мають специфічну будову.

**Хімічна будова і структура полімерів**

Незважаючи на величезну кількість атомів, які входять до складу полімерних речовин, хімічна будова їх (порядок з’єднання атомів у макромолекулі) порівняно нескладна. Хімічну будову, наприклад, полівінілхлориду схематично можна показати так: (СН2—СН2—С1)*n*. Число *п* вказує на кількість елементарних ланок мономера СН2 — СНС1 — вінілхлориду, що входять до макромолекули, і характеризує ступінь полімеризації полімера. Значення коливається у великих межах, наприклад, у полістиролу від 1000 до 3000, полівінілхлориду – від 1500 до 3000. Структурні формули полімерів передають тільки порядок з’єднання атомів, а не передають просторового розміщення їх у макромолекулі. Так, атоми вуглецю, що становлять «кістяк» поліетилену – лінійного полімера, утворюють не прямий ланцюжок, а зигзагоподібний (рис. 1.2-1). Елементарні ланки в просторі розміщені по-різному, але структурною одиницею, що чітко повторюється, є один зигзаг, величина якого визначає період ідентичності.

**Рис. 1.2-1.**

Полімери залежно від їхнього походження поділяють на такі:

а) *природні,* які добувають з природних матеріалів, наприклад, полісахариди (целюлоза, крохмаль, білки, нуклеїнові кислоти, пектинові речовини та ін.);

б) *штучні,* які добувають за допомогою хімічної модифікації природних полімерів (наприклад, з целюлози віскозне та ацетатне волокна);

в) *синтетичні,* що їх добувають синтезом низькомолекулярних сполук (мономерів).

За хімічним складом основного, ланцюга полімери поділяють на *гомоланцюгові* і *гетероланцюгові*. Їхній ланцюг побудовано з однакових атомів, наприклад з атомів вуглецю. У гетероланцюгових полімерах головний ланцюг складається з різних атомів, наприклад з вуглецю і кисню, вуглецю і азоту, вуглецю і сірки і т. ін. Полімери поділяють також на органічні, неорганічні та елементоорганічні. Ланцюги органічних полімерів містять, крім атомів вуглецю, в комбінаціях з ними атоми водню, кисню, азоту, сірки та ін. Неорганічні полімери не мають атомів вуглецю. До них належать різні види скла і близько 80 % мінералів. Атоми їхніх ланцюгів з’єднані хімічними зв’язками, а між самими ланцюгами діють більш слабкі молекулярні сили. Елементоорганічні, або напіворганічні, – неорганічні полімери, бокові радикали яких – це так звані полісілоксани. Зв’язки Si—О—Sі називають сілоксановими; вони досить міцні. Практично всі елементоорганічні полімери синтетичні.

Специфічні властивості полімерів як в конденсованому твердому стані, так і в розчинах, сконцентровані в макромолекулі полімера. В загальному випадку макромолекули являють собою лінійні, розгалужені, східчасті і сітчасті (зшиті) малі системи. Макромолекули з лінійною структурою (поліетилен, по­лівінілхлорид, целюлоза, натуральний каучук та ін.) являють собою довгі ниткоподібні ланцюги з дуже великим ступенем асиметрії, їхній поперечний розмір у тисячу і більше разів менший від довжини. Макромолекули з розгалуженою структурою (рис. 1.2-2) – це ланцюги з бічними відгалуженнями. Щоб добути їх, в процесі синтезу до лінійної макромолекули одного складу можна «прищепити» бічні ланцюги іншого складу. Такі розгалужені полімери називають прищепленими. Розгалужені полімери за довжиною бічних ланцюгів поділяють на коротко та довголанцюгові, а за характером взаємного розміщення їх – на статистичні, гребнеподібні та зіркоподібні.

Східчасті макромолекули є граничним варіантом циклоланцюгової лінійної макромолекули. Вони містяться в амфілолевих мінералах, які мають стрічкову структуру. Сітчасті полімери побудовані з макромолекулярних ланцюгів, з’єднаних один з одним поперечними хімічними зв’язками. Розрізняють плоскі та просторові сітчасті полімери. Класичними прикладами плоских та сітчастих полімерів є відповідно графіт та алмаз.

# Макромолекулярні характеристики і топологія полімерів

Властивості, що проявляються полімерами, закодовані в макромолекулі полімера. Топологія полімерів базується на основних властивостях макромолекул.

Як правило макромолекули синтетичних полімерів формуються в результаті процесу полімеризації (процес отримання високомолекулярних речовин, при якому макромолекула утворюється шляхом послідовного приєднанню молекул одного або декількох низькомолекулярних речовин до розширюючого активного центру) або поліконденсацією (процес утворення полімерів з бі- або поліфункціональних з’єднань, що супроводжуються виділення супутніх низькомолекулярних речовин (води, спирту, галогеноводню і т.д.)) Найчастіше вони являють собою лінійні, розгалужені або сітчасті (двох або тримірні) системи, що складаються з однакових (гомополімерів) або різних (співполімерів) елементів. Найпростішим прикладом полімеризації є утворення поліетилену з етилену:

*n(CH2=CH2) → –(CH2–CH2)n –*

Прикладом поліконденсації є утворення поліефіру з біофункціонального спирту і дикарбоксильної кислоти:

*nHO – R1 – OH + nHOOC – R2 – COOH →(HO –R1 – O – C – R2 )n-1*

Тут *R1*і*R2*- аліфатичні або ароматичні радикали.

Приполімеризації вихідний мономер, хоч і втрачає функціональну властивість, проте зберігає свою хімічну формулу. Однак, при поліконденсації формула повторюючої ланки відрізняється від хімічних формул вихідних компонентів.

Будемо характеризувати полімери молекулярною масою (*М*) або ступенем полімеризації (*Р*). Крім цих характеристик, важливою характеристикою є конфігурація макромолекул, тобто фіксоване розміщення атомів в полімерному ланцюгу, розгорнутих без спотворення валентних кутів і зв’язках на деякій уявній площині:



Оскільки поліетилен-полімер, який не являється єдиним для характеристики конфігурації, на схемі один із атомів водню кожної ланки замінено на радикал *R.* Це нестереорегулярний чи атактичний полімер: радикал*R* розміщений з обох боків площини, в якій знаходиться виправлений ланцюг без будь-якого порядку. У більшості випадків такий полімер не може кристалізуватися.

Полімер з ланкою *CH2–CHR* відноситься до вінілових, для яких характерна стереорегулярність, тобто радикал розміщений з обох боків площини у відповідному порядку. Стереорегулярні або тактичні полімери можуть кристалізуватися, але не завжди: якщо бокові ланки *R* дуже пасивні, їх електронні оболонки неможна "загнати" в елементарну комірку.

Внаслідок гнучкості макромолекули набувають в процесі теплового руху різні просторові форми, що називаються конформаціями. Чим більшу елективну гнучкість мають полімерні ланцюги, тим швидше вони згортаються в статистичні клубки. Слід розрізнити вимушені конформації, яких, наприклад, набувають стереорегулярні полімери вінілового ряду в кристалічній решітці, і конформації, зумовлені тепловим рухом.

Таким чином, полімери мають цілий ряд характеристик (конфігурація, конформація, молекулярна маса) і характерних ознак:

* *конфігураційні ознаки*- розгалуженість або сітсчатість структури
* *будова основного ланцюга*– гомоланцюгові полімери (ланцюг складається а однакових атомів), гетероланцюгові (ланцюг – складається з атомів двох або більше видів).
* *полярність*, визначається будовою як основною ланцюга, так і бокових груп. Граничний варіант полярних полімерів – поліелектроліти.
* *Дифільність* або *амфіфільність*, тобто здатність одних частин макромолекули віддавати перевагу, наприклад, полярному оточенню, а інших - неполярному. Дифільність більш характерна для пополімерів, що мають два або більше типів ланок.
* *полідисперсність*, тобто існування деякого статичного розподілу макромолекул по ступенях полімеризації (для гомополімерів), і по складу (для сополімерів).

# Лекція №2

**Тема:** Фізична хімія високомолекулярних сполук (полімерів)

## План заняття

1. Загальна характеристика полімерів. Типи зв’язків в біополімерах.

2. Взаємодія високомолекулярних сполук з розчинниками. Набухання.

3. В`язкість високомолекулярних сполук.

4. Осмотичний тиск розчинів біополімерів.

5. Стійкість розчинів високо–молекулярних сполук.

6. Гелі та драглі.

## Література:

## 1. Загальна характеристика високомолекулярних сполук (вмс).

Високомолекулярні речовини (полімери) це речовини, що мають молекулярну масу вище 10000 дальтон (маса білків і нуклеїнових кислот може складати мільйони дальтон).

**За будовою** молекулярних ланцюгів розрізняють:

1. Лінійні полімери, в яких елементарні ланки приєднані послідовно у вигляді стрічки.

2. Розгалужені полімери, які містять розгалуження ланцюгів у вигляді гілок.

3. Сітчасті або зшиті полімери, між ланцюгами яких утворюються поперечні зв’язки.



**Конфігурація** полімерів – це просторове розташування атомів в молекулі, яке не змінюється в процесі теплового руху. **Конформація** – це просторове розташування атомів в молекулі, яке тимчасово може змінюватись в процесі теплового руху, без руйнування хімічних зв`язків. **За хімічною природою основного полімерного ланцюга**:

1. Органічні полімери, головний ланцюг яких складається з біогенних елементів: вуглецю, кисню, водню, азоту (поліпропілен, полі етиленгліколь, білки, нуклеїнові кислоти).

2. Елементоорганічні полімери, головний ланцюг котрих складається з вуглецю, до якого приєднані функціональні групи з інших елементів (поліорганосилоксани).

3. Неорганічні полімери, головний ланцюг складається з неорганічних елементів (поліфосфонітрилхлорид – неорганічний каучук).

**За хімічною будовою бокових груп** більшість біологічних полімерів є поліелектролітами і поділяються на:

1) поліелектроліти **кислотного типу**, які містять залишки кислот –СООН; -SO3H; -РО3Н2

- альгінат, гепарин, нуклеїнові кислоти

2) поліелектроліти **основного типу**, що містять аміногрупи - аміноцелюлоза, аміноглікани сполучної тканини

3) поліелектроліти **змішаного типу**: що містять, як кислотні, так і основні групи - білки **За сумісністю з тканинами організму** розрізняють

1. Біонесумісні полімери, тобто ті які викликають реакцію запальну реакцію в тканинах і реакцію відторгнення. Так, шовкові нитки через певний час необхідно з тканин видаляти.

2. Біосумісні полімери не викликають несприятливої реакції тканин, навіть при тривалому перебуванні в організмі. До них належать тефлон, з якого роблять клапани серця, штучні суглоби, лавсан, який слугує шовним матеріалом, сілікон, з якого готують протези і т.д. 3. Біодеградуючі полімери, які з часом в тканинах розпадаються. До них належить шовні матеріали – кетгут, який готують з оболонок тонкої кишки овець та численні синтетичні нитки - окцелон, кацелон, карбоцел, які розсмоктуються в тканинах за 1-2 місяця.

**Типи хімічних зв`язків в макромолекулах**: В полімерах зустрічаються зв’язки різних типів**.**

**1. Ковалентні зв’язки**, є достатньо міцними і можуть виникати, як між атомами одного елементу, як наприклад в молекулі поліетилену (СН2–СН2–СН2, так і між атомами різних елементів, як наприклад, в капролактамі -[NH–(CH2)6–CO]n–,в якому зв’язки –С–С– чергуються зі зв’язками –С–N-. В біологічних полімерах зустрічаються в основному такі типи ковалентних зв’язків:

- **пептидний зв`язок** в білках **(–CO–NH–**), який приймає участь в формуванні основного ланцюга білкової молекули;

- **дисульфідний зв’язок в білках (–S–S–**), який приймає участь формуванні третинної структури білків.

**- фосфорнодиефірний зв`язок (-О-Р-О-)** в нуклеїнових кислотах забезпечує формування первинної структури ДНК та РНК.

- **глікозидний зв`язок (-С-О-)** в полісахаридах, який забезпечує утворення ланцюгів крохмалю, целюлози, гепарину та інших складних вуглеводів.

- **поліпренільний зв`язок (=С–С=)** рослинних латексів, який забезпечує об’єднання ізопренових елементів в довгий ланцюг.

**2. Міжмолекулярні зв`язки**:

- **водневі зв`язки** - мають невелику енергією і забезпечують міжмолекулярні зв’язки між атомом водню та атомом електронегативного елемента в різних ланцюгах, або в різних частинах одного ланцюга. Так водневий зв`язок (-С=О···HN–) приймає участь в утворенні альфа-спіралі в молекулі білка. В нуклеїнових кислотах водневі зв’язки забезпечують комплементарні взаємодії між азотистими основами нуклеотидів.

- **ван-дер-ваальсові зв`язки -** це слабкі зв’язки: а) диполь–дипольні взаємодії; б) індукційні взаємодії (вони обумовлені наведенням у замісника дипольного моменту); в) лондоновські або дисперсійні взаємодії (вони обумовлені нерівномірним розподілом електронної густини у близько діючих функціональних групах. Ці сили приймають участь у формуванні просторової будови бокових ланцюгів молекул ВМС і четвертинної структури білкових молекул.

**3. Електростатичні взаємодії** обумовлені притяганням різнойменно заряджених груп атомів. В білках такі зв’язки виникають між протонованою аміногрупою **(-NH3+**) одного ланцюга та іонізованою карбоксильною групою (**СОО-**) іншого ланцюга. Утворення йонних зв’язків визначається рН середовища, яке впливає на ступінь йонізації дисоціюючих груп.

**4. Гідрофобні взаємодії.** Тип дисперсійних взаємодій, що виникають між неполярними замісниками полімеру. В їх основі лежить прагнення молекул води утворити як можна більше водневих зв’язків, тому неполярні частини молекули, що не взаємодіють з молекулами води, зближуються між собою і намагаються зайняти найменший об’єм.

# 2. Взаємодія високомолекулярних сполук з розчинниками. Набухання.

ВМС утворюють як молекулярні, так і колоїдні розчини. Якщо молекули ВМС містять в своїй молекулі полярні групи, то вони утворюють розчини з водою. Неполярні полімери, навпаки у воді не розчиняються, але вони утворюють розчини з неполярними розчинниками. Наприклад, більшість білків легко розчиняються у воді, але в етанолі вони переходять в колоїдний стан. Однак полівінілацетатний клей утворює прозорі молекулярні розчини в етанолі, але переходить в колоїдний стан у воді.

Розчини ВМС мають деякі властивості, які їх **зближують з колоїдними розчинами**.

1. частинки ВМС мають розмір від 10–7 до 10–9 м, як і колоїдні частинки;

2. частинки ВМС не проникають крізь діалізні мембрани;

3. частинки ВМС повільно дифундують

**На відміну** від розчинів колоїдів розчини ВМС: 1.розчини ВМС не мають поверхні поділу фаз, тобто є однорідними;

2. розчини ВМС є термодинамічно є більш стійкими, а їх стійкість пов’язана з наявністю сольватних оболонок, тоді як стійкість колоїдних розчинів обумовлена наявністю подвійного електричного шару на частинках;

3. розчини ВМС утворюються спонтанно (тобто самочинно);

4. частинки ВМС здатні до набухання;

5. розчини ВМС мають високу в`язкість, внаслідок взаємодій між власними молекулами та молекулами розчинника;

**Набухання** – це перша стадія розчинення полімерів і проявляється збільшенням його маси та об`єму за рахунок поглинання розчинника. Розрізняють два типи набухання:

- необмежене набухання, яке завершується повним розчиненням полімеру та утворенням молекулярного розчину. Так набухають більшість білків та полісахаридів, як наприклад, желатин, гіалуронова кислота, пектини і т.д.

- обмежене набухання йде до певної межі і завершується утворенням драглів та гелів, що містять просторову сітку з ланцюгів полімеру, заповнену молекулами розчинника. Обмежено набухають у воді більшість іонообмінних смол, каучук в бензолі і т.д.

Ступінь набухання (α) можна визначити за різницею між масою полімеру після набухання (m) та його початковою масою (mo):



Ступінь набухання можна також вимірювати за змінами об`єму полімеру. Об’єм деяких полімерів при набуханні може зростати до 10 разів, а при набуханні в обмеженому просторі створюється високий тиск (інколи сотні атмосфер). Відомі випадки розриву корпусу кораблів в результаті набухання намоклого зерна. Механізм процесу набухання полімерів має дві стадії:

I. стадія - сольватація полімеру, яка полягає в зв`язуванні молекул розчинника з певними групами макромолекули. Ця стадія йде з виділенням тепла (екзотермічний процес);

II. стадія - дифузійна, яка полягає в проникненні молекул розчинника між ланцюгами, полімеру та заповненні пустот. Саме в цій стадії збільшується об’єм та маса полімеру.

На процес набухання полімерів впливають різні фактори:

1) рН впливає на набухання полімерів, оскільки концентрація іонів водню визначає ступінь іонізації заряджених груп в молекулі полімеру та їх здатність зв’язувати молекули води

2) Присутність електролітів, що утворюють великі гідратні оболонки (F-, SO4–2) знижує ступінь набухання полімеру, оскільки вони відволікають молекули води на себе. В той же час іони, що можуть існувати в органічному середовищі (І-, CNS–) прискорюють набухання.

3) Підвищення температури прискорює сольватацію полімеру і може викликати перехід обмеженого набухання до необмеженого.

Процеси набухання мають місце в живих системах, які містять значні кількості білків, нуклеїнових кислот, полісахаридів, що здатні зв’язувати значні кількості води. При пониженні рН (наприклад, при запальному процесі в тканинах, укусах бджіл і т.д.) білки починають зв’язувати більші кількості молекул води, що проявляється припухлістю в місці запалення.

# 3. В`язкість розчинів високомолекулярних сполук та колоїдних розчинів.

**В’язкість -** це внутрішнє тертя рідин, або здатність текучих тіл чинити опір переміщенню однієї їх частини щодо іншої. Розчини ВМС мають аномально високу в’язкість порівняно з розчинами електролітів та навіть колоїдних систем. Так вже при масовій частці полімеру 0,05% його розчин має значну більшу в’язкість, ніж вода. Підвищена в’язкість розчинів ВМС обумовлена, як взаємодією ланцюгів полімеру між собою, так і взаємодією з молекулами води. Молекули ВМС мають великі розміри, переплітаються між собою, їх полярні групи утворюють великі гідратні оболонки. Колоїдні розчини також мають більшу в’язкість, ніж справжні розчини, хоча вони і поступаються в’язкості розчинів ВМС. На відміну від молекул ВМС колоїдні частинки мають форму близьку до сферичної. В`язкість **колоїдних розчинів** описується формулою Ейнштейна:

де **ті** - в`язкість колоїдного розчину; ***ц***о *-* в`язкість розчинника; **а** - коефіцієнт форми частинки (дорівнює 2,5 при кулеподібній, сферичній формі); **Ф**- концентрація колоїдного розчину.



В’язкість **розчинів ВМС** описується рівнянням Штаудінгера, яке враховує молекулярну масу:



де К - коефіцієнт характерний для даного типа полімеру; М - молекулярна маса полімеру; С - концентрація полімеру; **η** – в`язкість розчина полімеру; **η0** – в`язкість розчинника.

За величиною в’язкості розчинів ВМС можна вирахувати середню молекулярну масу полімеру, що використовується в наукових дослідженнях та для контролю технологічних процесів при виробництві ВМС .

На рисунку показана залежність в`язкості колоїдних розчинів та розчинів ВМС у порівнянні з в’язкістю розчинника. Видно, що розчин ВМС, у якому молекули взаємодіють між собою та молекулами води, має більшість в’язкість, ніж колоїдні розчини, в яких частинки відштовхуються одна від одної і взаємодіють лише з молекулами води.

В`язкість розчинів вимірюють методами віскозиметрії та падаючої кульки. В методі віскозиметрії фактично вимірюють не в`язкість, а швидкість протікання рідини через трубку певного діаметру (тобто оцінюють текучість), з подальшими розрахунками в`язкості. В методі падаючої кульки вимірюють час опускання кульки на дно циліндра заповненого рідиною.

На в’язкість рідин впливають різні фактори. Зокрема, підвищення температури зменшує в’язкість рідин. В’язкість розчинів білків залежить від реакції середовища і найменшу в’язкість вони мають при рН, що дорівнює ізоелектричній точці, оскільки в цій точці білкова молекула має найбільш щільну упаковку і створює найменше перешкод рухові рідини. Наука яка вивчає в’язкість і текучість рідин називається реологією.



Біологічні рідини мають високу в’язкість. Якщо в’язкість води прийняти за одиницю, то в’язкість плазми крові дорівнює 1,7-2,2 одиниці, а в’язкість цільної крові - біля 5. В’язкість крові обумовлена наявністю білків та, особливо, еритроцитів. Вона зростає при згущенні крові, тобто при втраті води (поноси чи надмірне потіння, опіки шкіри), при зростанні кількості еритроцитів в крові і т.д.

**ІV. Осмотичний тиск розчинів біополімерів.**

Осмотичний тиск розчинів колоїдів та ВМС має менше значення, ніж іонних розчинів (які при тій же масі розчиненої речовини містять більше частинок). Осмотичний тиск розчинів ВМС неелектролітів доцільно вираховувати не за формулою Вант-Гофа, а за формулою Галера:



де С – молярна концентрація полімеру; М – молекулярна маса полімеру; R – газова стала; Т – абсолютна температура; К – коефіцієнт пропорційності.

**Рівновага Донана.** Клітинні мембрани пропускають невеликі іони, але затримують великі молекули білків. Однак білки, що знаходяться в середині клітини, легко взаємодіють з невеликими іонами, а останні легко проходять через мембрани.



Тому між вмістом невеликих катіонів та аніонів в середині клітини та в міжклітинній рідині встановлюється рухлива рівновага, але таким чином, що в середині клітини концентрація іонів завжди буде вищою, ніж в міжклітинній рідині, за рахунок тих іонів які зв`язуються з білковими молекулами. В результаті цього в клітині осмотичний тиск дещо вищий, що і створює певний її тургор. Ця мембранна рівновага описується рівнянням Донана:



Х - це кількість іонів яка перейде в клітину

С зовні - концентрація іонів зовні клітини

Склітини - концентрація іонів в середині клітини

**Онкотичний тиск.** Це частина осмотичного тиску біологічних рідин, яка створюється білками. Хоча онкотичний тиск складає всього 0,5% від загальний осмотичного тиску плазми крові (відповідно 0,038 та 7,7 атм.. але він має велике значення для транспорту води і речовин між кров’ю і тканинами. Вміст білків в плазмі крові є значно вищим, ніж в міжклітинній рідині, а стінка судин практично не пропускає великі молекули білків. В той же час молекули води та невеликі іони легко обмінюються через стінку судин. Білки плазми крові створюють онкотичний тиск близький до 30 мм вод. стовпа. Оскільки міжклітинна рідина містить значно менше білків, то і онкотичний тиск міжклітинної рідини є меншим, ніж плазми крові. Це спрямовує рух рідини з міжклітинного простору в кров’яне русло. Однак, робота серця в свою чергу створює гідростатичний тиск, який в артеріальній частині капіляра значно переважає онкотичний тиск білків (і складає біля 45 мм вод. стовпа) і завдяки цій різниці вектор руху рідини спрямований з крові в міжклітинну рідину. В венозній частині капіляра гідростатичний тиск вже менший, ніж онкотичний тиск і складає біля 15 мм вод. стовпа, тому вектор руху рідини спрямований вже з міжклітинного простору в судинне русло. При падінні вмісту білків в крові (захворювання печінки, голодування) відбувається зменшення онкотичного тиску і рідина затримується в тканинах. Таким є механізм голодних набряків.

# 5. Стійкість розчинів високомолекулярних сполук.

Основним фактором термодинамічної стійкості розчинів ВМС, і в першу чергу розчинів білків, є їх висока гідрофільність, яка обумовлена наявністю полярних груп в бокових ланцюгах білків (зокрема, кислотних –СОО- та основних груп –NH3+), навколо яких утворюються потужні гідратні оболонки. Вони оберігають білкові молекули від склеювання та випадіння в осад і є основним фактором стабільності водних розчинів білків. В залежності від реакції середовища білки утворюють різні типи іонів .

H2N–R–COOH → H3N+-R–COO- (біполярний іон)

H3N+-R–COO- + H+ → H3N+-R–COOH (катіон білка в кислому середовище)

H3N+-R–COO- + OH- → HO–H3N–R–COO- (аніон білка в лужному середовищі)

Величина гідратної оболонки залежить від типу білка. Так, альбуміни краще зв’язуються з молекулами води і мають більшу водну оболонку, ніж глобуліни, чи фібриноген.

Найменш стійкими розчини білків є в ізоелектричній точці. **Ізоелектрична точка** білка це таке значення рН при якому його молекула знаходиться в ізоелектричному стані, тобто коли число позитивних зарядів на молекулі дорівнює числу негативних зарядів. Більшість білків відносяться до кислих білків і їх бокові ланцюги містять більше карбоксильних груп, утворених дикарбоновими амінокислотами. Тому ізоелектрична точка кислих білків знаходиться в слабко кислому середовищі. Для основних білків ізоелектрична точка знаходиться в слабко лужному середовищі.

Для визначення ізоелектричної точки білків використовуються метод електрофорезу (в ізоелектричному стані молекула білка перестає рухатись в електричному полі), метод коагуляції (білок з розчину випадає в осад при рН, що відповідає ізоелектричному стану його молекули) та набухання (в ізолектричному стані набухання білка є мінімальним).

Хоча розчини ВМС є досить стійки і самовільно, як колоїдні розчини, не осаджуються, однак за певних умов може наступати часткова чи навіть повна втрата їх стабільності. До таких процесів належить коацервація та висолювання.

**Коацервація** – це процес самовільного об`єднання водних оболонок кількох частинок, без злиття самих частинок. Якщо в розчині одночасно присутні молекули різних полімерів то їх гідратні оболонки теж можуть об’єднуватись, з утворенням комплексних коацерватів Вважається, що процес коацервації, який веде до концентрування біополімерів та полегшує взаємодію між ними, міг відігравати певну роль у виникненні життя.



2) **Висолювання.** Стійкість водних розчинів білків визначається наявністю заряду на їх молекулі та гідратної оболонки навколо неї. **Висолювання -** це процес осадження білків з розчину під дією водопоглинаючих речовин. Такими є солі лужних металів та амонію, іони яких утворюють власні великі гідратні оболонки (Li+, Na+, K+, SO4–2, F-, CH3COO-), етанол, ацетон, які утворюють асоціати з молекулами води. Наприклад, в концентрації 3 моль/л сульфат амонію зв’язує 80% молекул води присутніх в розчині. Під впливом цих речовин йде руйнування гідратної оболонки білкової молекули і випадіння її в осад. Виявилось, що чим більшу водну оболонку має білкова молекула тим більше потрібно солей для висолювання. Так гама-глобуліни, які мають великий розмір молекул і невелику водну оболонку висолюються вже при 33% насиченні розчину сульфатом амонію, тоді як висолення альбумінів, що мають велику водну оболонку, відбувається лише при 100% насиченні розчину сульфатом амонію. Висолювання це основний процес в технології білкових препаратів. Особливістю процесу висолювання є його оборотність, тобто після видалення висолюючих речовин, білок може повернутися у вихідний (нативний) стан. Як правило це досягається діалізом через напівпроникну мембрану, як це зображено на рисунку.



**3) денатурація.** Денатурація білків, це процес втрати білками своїх біологічних властивостей під дією хімічних чи фізичних факторів (дія протеолітичних ферментів в шлунку, нагрівання, зміна рН під дією кислот та лугів, дія солей важких металів, радіація, УФ-випромінювання, ультразвук). Денатурацію поділяють на зворотну й незворотну:

- зворотна денатурація це зміна конформації молекули білка під дією різних факторів, після припинення дії яких, біологічні властивості білку, ще можуть відновитись. Прикладом зворотної денатурації є осадження білків в процесі висолювання.

- незворотна денатурація - це такі зміни структури білка, які ведуть до остаточної втрати ним біологічних властивостей і які після припинення дії денатуруючого фактора не відновлюються. Незворотна денатурація білків наступає під дією сильних кислот, солей цинку, вольфраму і т.д. Здатність білків зв’язувати іони важких металів покладена в основу лікування отруєнь ними, коли пацієнту дають випити молоко чи сирі яйця.

# 6. Гелі та драглі.

Колоїдні розчини та розчини ВМС за певних умов здатні перетворюватись в нетекучі структуровані системи – гелі та драглі. Це відбувається внаслідок збільшення кількості молекулярних зв`язків між частинками з утворенням сітчастої структури, комірки якої заповнюються розчинником. Вважається, що гелі утворюються з колоїдних розчинів, а драглі – з розчинів ВМС. Однак різниця між гелями та драглями умовна. Причиною утворення гелів є виникнення слабких зв’язків між кінцями колоїдних частинок (де подвійний електричний шар та гідратна оболонка є менш розвинутими) з формуванням просторової сітки, яка подібно губці захоплює молекули води. Утворення драглів обумовлюється виникненням поперечних зв`язків між ланцюгами полімерів, з формуванням сітчастої структури, яка утримує молекули води. Зокрема, в розчинах білків структурування може відбуватись за рахунок гідрофобних взаємодій між неполярними ділянками ланцюгів, а гідратовані ділянки ланцюгів, навпаки захищають білкові молекули від їх повного злипання.



Якщо просторова сітка формується за рахунок ковалентних зв`язків, то утворення гелів та драглів є **незворотнім**. Так при згортанні крові має місце утворення міцної просторової сітки фібрину, в якій застрягають еритроцити та інші клітини крові.

Утворення гелів та драглів носить **оборотний** характер, якщо частинки зв’язані слабкими міжмолекулярними силами (водневі зв’язки, сили Ван-дер-Ваальса, гідрофобні взаємодії). Для таких випадків характерним є явище **тиксотропії,** коли при механічному струшуванні гель переходить в рідкий стан, але з часом знов перетворюється в гель.

Характерною властивістю гелів та драглів є **синерезис** - зменшення їх об’єму, внаслідок видалення частини рідини. Цікаво, що після синерезису гелі та драглі в зменшеному вигляді можуть зберігати форму посуду. Процеси синерезису відбуваються при засиханні хліба, желе і т.д. Процес синерезису спостерігається під час ретракції згустку крові, коли відбувається значне зменшення об’єму згустку крові. Гелі та драглі одержуються двома способами:

1) желатинізацією (застигання). Це перехід рідкого розчину в гель чи драглі. Наприклад, застигання гарячого розчину желатину веде до утворення холодцю

2) набуханням ксерогелів (сольватація сухих гелів). Поглинання води частинками ВМС веде їх набухання з можливістю злиття набухлих частинок в суцільну систему. Так, при додаванні води до крохмалю, сухого клею, агар-агару, пектину відбувається утворення клейстеру.

**РОЗЧИНИ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК** — термодинамічно стійкі гомогенні зворотні системи, які утворюються спонтанно при змішуванні полімерів і низькомолекулярних рідин. Але рівновага в Р.в.с. настає дуже повільно. Завдяки великій мол. м. молекули ВМС у розчинах за розмірами відповідають розмірам частинок високодисперсних систем (1–100 нм, частіше 40–80 нм), тому властивості Р.в.с. схожі на властивості колоїдних розчинів: мала швидкість дифузії макромолекул, здатність до діалізу, ультрафільтрації та розсіяння світла, утворення драглів аналогічне утворенню гелів (див. *Гелі, Драглі*). У зв’язку з цим розчини полімерів тривалий час помилково вважали дисперсними системами. Полімери розчиняються не у всіх розчинниках, тому вони можуть утворювати і дисперсні системи залежно від розчинника (див. *Дисперсні системи*). Особливим видом водних дисперсних систем є латекс — стабілізований золь полімеру типу олія/вода, який утворюється спонтанно за наявності емульгаторів.

Основні властивості Р.в.с. Механізм розчинення полімерів відрізняється від механізму розчинення низькомолекулярних речовин. При розчиненні останніх їх частинки дифундують в об’єм розчинника. У разі розчинення полімерів полімер виконує роль розчинника, а низькомолекулярна рідина — розчиненої речовини. Тобто відбувається дифузія молекул розчинника в об’єм полімеру. У початковий період молекули розчинника проникають у «порожнини» між макроланцюгами полімеру. При цьому відбувається зменшення загального об’єму системи. Це явище називають контракцією, яка супроводжується виділенням теплоти сольватації та в більшості випадків підпорядковується емпіричному рівнянню:

*V = am(b + m),* (1)

де *v* — контракція; *m* — маса рідини, поглиненої 1 г полімеру; *a, b* — сталі величини. Далі міжмолекулярні зв’язки в полімері послаблюються, і молекули розчинника все більше проникають у глибину полімеру. Об’єм його збільшується, а загальний об’єм системи залишається сталим. Однобічний процес проникнення молекул розчинника у фазу полімеру називається набуханням. Залежно від будови макроланцюга і характеру взаємодії макромолекул між собою і молекулами розчинника розрізняють обмежене і необмежене набухання. Необмежене набухання — це набухання, яке спонтанно переходить у розчинення, при якому утворюється однофазна гомогенна система. Обмеженим набуханням називається процес взаємодії полімеру з низькомолекулярною рідиною, обмежений стадією набухання. Спонтанне розчинення полімеру не відбувається, тобто його ланцюги 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. Якщо в полімері є просторова сітка, утворена хімічними зв’язками, то ланцюги макромолекул ні за яких температур не можуть бути розділені. Отже, просторові полімери принципово нерозчинні, однак вони можуть набухати, утворюючи драглі або гелі. Процес набухання кількісно характеризується ступенем і швидкістю набухання. Ступінь набухання (a) виражається кількістю рідини, поглиненої одиницею маси або об’єму полімеру. Він може бути визначений ваговим або об’ємним методом. Ваговий метод полягає у зважуванні зразка до і після набухання. Ступінь набухання розраховується за формулою:

α = (m–m0)/m0, (2)

де *m*0 — маса вихідного полімеру; *m* — маса полімеру, який набух. Об’ємний метод визначення ступеня набухання ґрунтується на вимірюванні об’єму полімеру до і після набухання:

α = (V–V0)/V0, (3)

 

Рисунок

де *V*0 — об’єм вихідного полімеру; *V* — об’єм полімеру, який набух. Ступінь набухання змінюється з часом. На рисунку зображені кінетичні криві *α = f*(*t*) для обмеженого (*1*) і необмеженого набухання (*2*). При обмеженому набуханні *α* досягає граничного (максимального) значення *α*max, при необмеженому крива проходить через максимум, після якого a падає до нуля внаслідок поступового розчинення полімеру. Швидкість набухання полімеру визначається швидкістю дифузії розчинника в нього, тому вона характеризується тими ж закономірностями, що й хімічна реакція 1-го порядку. Отже, константу швидкості набухання полімеру можна розрахувати за рівнянням:

(4)

де *α*max — граничний або максимальний ступінь набухання, *α*t — ступінь набухання до часу *t*.

При набуханні полімеру в умовах збереження сталого об’єму виникає тиск набухання, механізм виникнення якого подібний до механізму виникнення осмотичного тиску. Тиск набухання можна розрахувати за емпіричним рівнянням Позняка:

π = k· cn, (5)

де *k* і *n* — константи, які залежать від природи полімеру і розчинника; *с* — кількість сухої речовини в одиниці об’єму набухаючих драглів.

На здатність полімерів утворювати гомогенні системи з низькомолекулярними речовинами впливають різні фактори. Одним із них є природа полімеру і розчинника. ВМС з ізодіаметричними молекулами (напр. гемоглобін, глікоген) при розчиненні майже не набухають, а розчини цих речовин мають невисоку в’язкість навіть при дуже високих концентраціях і підпорядковуються рівнянням Пуазейля, Ейнштейна і Вант-Гоффа. ВМС із сильно асиметричними витягнутими молекулами (напр. желатин, целюлоза та її похідні, натуральний і синтетичні каучуки) при розчиненні дуже набухають і формують високов’язкі розчини, які не підлягають закономірностям, характерним для розчинів низькомолекулярних речовин. Набухання і розчинення аморфних лінійних полімерів залежать від ступеня полярності полімеру й розчинника. Якщо ланки ланцюгів і молекули розчинника близькі за полярністю, то настає набухання й розчинення полімеру. Якщо вони дуже відрізняються за полярністю, то набухання й розчинення не відбувається. Другим фактором, який впливає на розчинність полімерів, є гнучкість ланцюга полімеру. Полімери з гнучкими ланцюгами, як правило, необмежено набухають, тобто розчиняються. Більшу гнучкість мають ланцюги неполярних полімерів, які необмежено розчиняються в будь-якій неполярній рідині. Певний вплив на процеси набухання й розчинення виявляють мол. м. і кристалічність полімеру. Із збільшенням мол. м. полімеру у полімергомологічному ряду здатність до розчинення в одному й тому ж розчиннику знижується. Кристалічні полімери розчиняються значно гірше, ніж аморфні. Це пояснюється наявністю великої міжмолекулярної взаємодії, тому при кімнатній температурі кристалічні полімери, як правило, не розчиняються навіть у рідинах, схожих за полярністю.

Відповідно до другого закону термодинаміки розчинення ВМС відбувається спонтанно лише при зменшенні енергії Гіббса:

∆G = ∆H –T∆S < 0. (6)

Розчинення полімерів, які перебувають у високоеластичному стані, характеризується дуже невеликими як позитивними, так і негативними значеннями *∆Н* і різким збільшенням ентропії (∆*S >>* 0). Отже, ∆*G <* 0. Тому полімери, які перебувають в еластичному стані, спонтанно і в більшості випадків необмежено змішуються з рідинами, що відповідають їм за полярністю. Розчиненню полімерів сприяє гнучкість ланцюга, оскільки ланки ланцюга можуть незалежно одна від одної обмінюватися місцями з молекулами розчинника, що й зумовлює великі додатні значення ентропії розчинення. Склоподібні полімери розчиняються у рідинах, близьких до них за полярністю, з виділенням теплоти (∆*Н <* 0). Проникнення низькомолекулярної рідини у фазу полімеру супроводжується зменшенням ентропії (∆*S <* 0). При |*Т·*∆*S*| < |∆*Н*| відбувається розчинення. При |*Т*·∆*S*| > |∆*Н*| спостерігається обмежене набухання.

На відміну від істинних та колоїдних розчинів, для яких осмотичний тиск визначають за рівнянням Вант-Гоффа:

π = (c/M)/RT, (7)

осмотичний тиск Р.в.с. розраховують за формулою:

π = cRT/M + bc2, (8)

де *с, М* — концентрація і мол. м. ВМС; *b* — другий віріальний коефіцієнт, який відображає флуктуацію конформаційних структур макромолекул. Сегменти гнучкої макромолекули у розчині поводять себе як декілька коротких молекул і відіграють роль окремих кінетичних елементів. При підвищенні концентрації зростає кількість сегментів, на які можна умовно розділити макромолекулу, тому осмотичний тиск Р.в.с. зростає значно більше, ніж вимагає закон Вант-Гоффа. Якщо розділити праву та ліву частини рівняння (8) на концентрацію, то одержимо вираз:

*π/c = RT/M + bc.* (9)

Величину *π/c* називають приведеним осмотичним тиском. Для ідеальних розчинів і більшості істинних та колоїдних розчинів значення *π/c* залишається сталим і не залежить від концентрації. Для Р.в.с. за рахунок різниці конформаційних форм макромолекул ВМС величина *π/c* змінюється залежно від концентрації ВМС. Визначення мол. м. за даними вимірювання осмотичного тиску розбавлених розчинів на підставі рівняння (9) широко застосовується для ВМС з мол. м. 1·104–2·105.

За дифузійними властивостями Р.в.с. наближаються до колоїдних систем внаслідок великого розміру макромолекул. Визначення коефіцієнта дифузії широко використовують для встановлення мол. м. ВМС, напр. білків. Р.в.с. характеризуються високою седиментаційною стійкістю, що зумовлено малою густиною розчиненої речовини. Тому для визначення мол. м. ВМС методом седиментації необхідно використовувати потужну ультрацентрифугу. Р.в.с. здатні розсіювати світло, хоч і менше, ніж колоїдні системи. Розсіювання світла зумовлене їх неоднорідністю, яка виникає внаслідок безперервних незначних відхилень концентрації, що викликають флуктуації показника заломлення від середнього значення. Одна з важливих особливостей розчинів полімерів полягає в тому, що їх в’язкість значно більша за в’язкість розчинів низькомолекулярних речовин. Навіть їх розбавлені розчини слаботекучі порівняно з чистим розчинником. В’язкість Р.в.с. залежить від концентрації розчину. Але ця залежність не підпорядковується рівнянню Ейнштейна, яке застосовується для розчинів низькомолекулярних речовин. Нелінійний характер зростання в’язкості розчинів полімерів при підвищенні концентрації зумовлений утворенням структурної сітки з макромолекул. Зі зменшенням довжини макромолекул вони стають більш гнучкими і чинять менший опір потоку. Штаудингер показав, що для розбавлених розчинів полімерів з жорсткими молекулами питома в’язкість розчину описується рівнянням:

*η*пит = *K⋅M⋅с,* (10)

де *K* — константа для цього полімергомологічного ряду в даному розчиннику; *M* — мол. м. полімеру; *c* — масова концентрація розчину полімеру. При цьому:

*η*пит = *(η –η*0*)/ η*0*,* (11)

де *η*0, *η* — в’язкість розчинника і розчину відповідно.

З рівняння (7) випливає, що приведена в’язкість (*η*пр) дорівнює

*η*пр *=η*пит*/с* = *K⋅M.* (12)

Але для більшості розчинів полімерів приведена в’язкість лінійно зростає з підвищенням концентрації. Відрізок, що відтинається прямою на осі *η*пр*,* називається характеристичною в’язкістю [*η*], яка є граничним значенням приведеної в’язкості розчину при концентрації, що наближається до нуля

[*η*] = lim *η*пр (13)

с→0

Характеристична в’язкість залежить лише від природи полімеру і не залежить від його концентрації. Її залежність від природи полімеру описується узагальненим рівнянням Штаудингера. Його також називають рівнянням Марка — Куна — Хаувінка:

[*η*] = *K⋅M*α, (14)

де *M* — мол. м. полімеру; *K* і *α* — коефіцієнти, сталі для даного гомологічного ряду полімеру і розчинника. Величина *α* характеризує форму макромолекул у розчині й пов’язана з гнучкістю їх ланцюгів. Значення *α* перебуває в межах 0,5–1,0. Для жорстких макромолекул *α =* 1. Узагальнене рівняння Штаудингера використовують для визначення мол. м. полімерів, які застосовують у медицині та фармації. Цей метод включено до ДФУ.

Р.в.с. знаходять широке застосування в медицині й фармації. Так, у медичній практиці їх використовують як плазмозамінники, кровозамінники (розчин полівінілового спирту, полівінілпіролідону). У фармації їх застосовують при виготовленні ЛП пролонгованої дії; у вигляді гелів (див. *Гелі*). Біополімери становлять основу всіх живих організмів і у вигляді розчинів беруть участь у всіх процесах життєдіяльності.

*Високомолекулярні сполуки (ВМС*) – речовини складної хімічної будови з молекулярною масою від декількох тисяч до мільйона і більше вуглецевих одиниць (ВО). Білки і більшість природних сполук, а також синтетичні полімери є ВМС.

Знання специфіки розчинення ВМС та властивостей їх розчинів необхідні майбутньому фармацевту для правильного розуміння технології різних лікарських форм.

*У фармацевтичній практиці розчини ВМС* зустрічаються дуже часто: тваринні та рослинні білки, крохмаль та інші. Різноманітні комбінації ВМС зустрічаються в галенових препаратах (настойках, екстрактах), які вводяться в склад мікстур.

Багато ВМС та їх розчини застосовуються для стабілізації (захисту) лікувальних колоїдів, суспензій, емульсій.

**BMС класифікують за різними ознаками.** *За походженням* їх поділяють на *природні і синтетичні.* До природних належать білки (протеїни), вищі полісахариди (крохмаль, целюлоза), натуральний каучук.

*Синтетичні BMС* отримують у процесах полімеризації і поліконденсації. До них належать синтетичні каучуки (полібутадієн, поліхлоропрен та ін.) і різні синтетичні полімери (поліетилен, полівінілхлорид, поліаміди і т. д.).

*Органічні BMС за* складом головного ланцюга макромолекул розділяють на такі три групи:

*1. Карболанцюгові BMС*, основні полімерні ланцюги яких побудовані виключно з атомів вуглецю.

*2. Гетероланцюгові BMС*, полімерні ланцюги їх окрім атомів Карбону містять також гетероатоми (Оксигену, Нітрогену, Фосфору, Сульфуру та ін.).

*3. Елементоорганічні BMС*, вони містять у головних ланцюгах макромолекул атоми елементів, що не входять до складу природних органічних сполук – Сіліцію, Алюмінію, Титану, Плюмбуму, Стибію та ін.

Крім органічних існують також і неорганічні BMС. До них можна віднести одну з модифікацій сірки (пластична сірка).

*За структурою полімерного ланцюга BMС* розділяють *на лінійні, розгалужені і просторові (сітчасті або тривимірні).*

*За формою макромолекул розрізняють глобулярні і фібрилярні BMС.* У глобулярних макромолекулами є звернуті кульовидні утворення – глобули. Представники таких BMС – рослинний білок, кров'яні тільця. Під впливом зовнішніх дій глобулярні BMС можуть розвертатися і переходити у фібрилярну форму.

**Фазові і фізичні стани ВМС.** Усі полімери внаслідок великої молекулярної маси нелеткі. Вони розкладаються при перегонці навіть у найбільшому вакуумі. Температура їх розкладання значно нижча за температуру кипіння, що і пояснює неможливість переходу ВМС у газоподібний стан. З цієї причини для ВМС характерний тільки конденсований стан – *твердий і рідкий.* Твердому агрегатному стану полімеру відповідають *два фазові стани: кристалічний і аморфний,* що залежить від ступеня упорядкованості молекул. Кристалічними ВМС є, наприклад, поліетилен, поліаміди, а аморфними – целюлоза, каучуки.

Висока ступінь упорядкованості у полімерів може досягатись шляхом взаємної орієнтації ланцюгів при відсутності орієнтації ланок. При цьому полімер є двофазною системою, тобто в ньому співіснують кристалічна і аморфна фази.

*Аморфні лінійні полімери в залежності від температури можуть бути у трьох фізичних станах: склоподібному, високоеластичному, в'язкотекучому.*

*Склоподібний стан* характеризується наявністю коливального руху атомів, що входять до складу ланцюга, біля положення рівноваги. *Високоеластичний* стан характеризується наявністю коливального руху ланок, внаслідок якого ланцюг BMP набуває здатності вигинатися. *В'язкотекучий стан* характеризується рухливістю всієї макромолекули як єдиного цілого.

При нагріванні полімеру спочатку виявляється коливальний рух ланок і тільки при більш високій температурі – рух ланцюгів. *Отже, при підвищенні температури аморфний лінійний полімер переходить із склоподібного у високоеластичний і потім у в'язкотекучий стан.*

|  |
| --- |
| http://ok-t.ru/studopedia/baza13/1714628085597.files/image246.jpgРис. 3.1. Термомеханічна крива полімеру  |

При зниженні температури полімер проходить всі три стани у зворотному порядку. Взаємні переходи цих станів супроводжуються зміною механічних властивостей полімеру і зображуються у вигляді термомеханічних кривих (рис. 3.1).

Термомеханічна крива має три ділянки, що відповідають трьом фізичним станам. Ділянка І відповідає стану, для якого характерні малі деформації – склоподібний стан, ділянка II високоеластичному стану, з великими оборотними деформаціями. При достатньо високих температурах відбувається переміщення ланцюгів як єдиного цілого, тобто істинна течія полімеру. Полімер переходить з високоеластичного стану у в'язкотекучий. Цей перехід супроводжується різким збільшенням деформації (ділянка III).

Середні температури областей переходу називаються температурами переходу. Температура переходу із склоподібного у високоеластичний стан (і навпаки) називається *температурою склування* Тс, температура переходу із високоеластичного у в'язкотекучий стан (і навпаки) – *температурою текучості* ТТ.

**Розчини ВМС.**Високомолекулярні сполуки мають здатність розчинятись у тому чи іншому розчиннику, утворюючи розчини ВМС, проте розчиняються вони значно повільніше за низькомолекулярні сполуки. При цьому залежно від спорідненості ВМС до розчинника можуть утворюватись як істинні, так і колоїдні розчини.

Процес розчинення високомолекулярних сполук за механізмом суттєво відрізняється від розчинення низькомолекулярних речовин. Початковим етапом розчинення ВМС є набрякання. **Набрякання** – це самочинний процес вбирання високомолекулярною речовиною великих кількостей низькомолекулярної рідини, що супроводжується значним збільшенням об'єму та маси ВМС.

На відміну від розчинення низькомолекулярних речовин, коли проходить дифузія розчиненої речовини у розчинник, у процесі розчинення ВМС відбувається в основному одностороння дифузія молекул розчинника у ВМС. Цьому сприяють два чинники: велика швидкість дифузії малих за розміром молекул розчинника і нещільне упакування гнучких ланцюгових макромолекул полімеру.

*Розрізняють дві стадії набрякання. На першій стадії* невелика кількість молекул розчинника дифундує у ВМС, вони заповнюють проміжки між макроланцюгами і сольватують певні групи ВМС. Стадія сольватації супроводжується виділенням теплоти (∆Н < 0), яку називають *теплотою набрякання*. Вимірюванням теплоти набрякання було доказано, що сольватний шар є мономолекулярним. У цьому шарі молекули розчинника розташовані компактно, що призводить до ущільнення системи в цілому, тобто до внутрішнього стиснення. Це виявляється у **контракції** – зменшенні об'єму системи в цілому (сума об'ємів полімеру до набрякання і поглинутої рідини є більшою за об'єм одержаної системи).

Таким чином, на першій стадії взаємодії ВМС з розчинником утворюється гетерогенна система, яка складається з дещо сольватованої ВМС і низькомолекулярного розчинника. Ця стадія характеризується зменшенням вільної енергії, в основному за рахунок зменшення ентальпії системи (∆Н < 0), бо ентропія майже не змінюється або може навіть зменшуватись (∆S = 0 або ∆S < 0). Проте ∆Н > TΔS, тому ∆G < 0.

*Друга стадія набрякання*, яка не супроводжується виділенням теплоти, характеризується значним збільшенням маси і об'єму полімеру внаслідок осмотичного всмоктування великої кількості розчинника. При цьому слабшають зв'язки між окремими макромолекулами, збільшується число їх можливих конформацій і відбувається змішування деякої кількості великих і гнучких макромолекул із молекулами розчинника. Розпушування сіток ВМС зменшує упорядкованість системи, тобто веде до зростання ентропії (∆S > 0). Таким чином, друга стадія характеризується такими рівняннями: ∆Н ~ 0; T∆S > 0; ∆G < 0. При цьому система є двофазною і складається з набряклого ВМС і розчину ВМС у низькомолекулярній рідині.

Якщо для ВМС характерне *обмежене набрякання*, то процес розчинення закінчується однією із стадій набрякання і веде до утворення еластичних драглів. Це спостерігатиметься тоді, коли між полімерними ланцюгами діють сильні міжмолекулярні зв'язки і енергії сольватації недостатньо для їх розриву. Обмежене набрякання характерне для вулканізованого каучуку в бензені і желатини у воді кімнатної температури.

Процес набрякання кількісно характеризується ***ступенем і швидкістю* набрякання. *Ступінь* набрякання** (α) виражається кількістю рідини, поглиненої одиницею маси або об'єму полімеру.

Ступінь набрякання може бути визначений ваговим або об'ємним методом. Ваговий метод полягає у зважуванні зразку до і після набрякання. Ступінь набрякання розраховується за формулою.



де m0 – маса вихідного полімеру; m – маса набряклого полімеру. Об'ємний метод визначення ступеня набрякання оснований на вимірюванні об'єму полімеру до і після набрякання:



де V0 – об'єм вихідного полімеру; V – об'єм набряклого полімеру.

*Величину ступеня набрякання можна визначити лише у обмежено набрякаючих полімерів, бо при необмеженому набряканні зразок полімеру починає розчинятися і маса його зменшується.*

|  |
| --- |
| http://ok-t.ru/studopedia/baza13/1714628085597.files/image253.jpgτ Рис. 3.2. Кінетичні криві обмеженого (1) і необмеженого (2) набрякання полімеру  |

Ступінь набрякання змінюється в часі. Залежність α = *f*(τ) виражається кривою, що характеризує кінетику набрякання. На рис. 3.2 представлені кінетичні криві для обмеженого (крива 1) і необмеженого набрякання (крива 2). При обмеженому набряканні α досягає граничного (максимального) значення αmах, при необмеженому – крива проходить через максимум, після якого α падає до нуля в результаті поступового розчинення полімеру.

Швидкість набрякання полімеру визначається швидкістю дифузії розчинника в нього, тому вона характеризується тими ж закономірностями, що і ***хімічна реакція 1-го порядку***. Отже, константу швидкості набрякання полімеру можна розрахувати за рівнянням:



де αmах – граничний або максимальний ступінь набрякання, α – ступінь набрякання до часу τ.

**Осмотичний тиск ВМС. Рівняння Галлера.** Наявність у розчинах ВМС відносно великих гнучких макромолекул суттєво впливає на ***осмотичний тиск розчинів полімерів***. У зв'язку з малою концентрацією частинок в одиниці об'єму, осмотичний тиск розчинів *ВМС навіть за досить великих концентрацій невеликий.* Подібно до ступеня набрякання і в'язкості, осмотичний тиск має мінімальне значення при рН ізоелектричної точки і зростає при зміщенні рН в обидві сторони від неї. *Залежить величина осмотичного тиску і від температури: з підвищенням температури він зростає за рахунок збільшення ступеня дисоціації йоногенних груп полімерів.*

Величину **осмотичного тиску** розчинів ВМС обчислюють за ***рівнянням Галлера***, яке порівняно з рівнянням Вант-Гоффа містить додатковий член, що враховує взаємодію між гнучкими макромолекулами полімеру між собою і з молекулами розчинника:



де С – концентрація ВМС, в г/л; М – середня молекулярна маса ВМС; *b* – константа, яка характеризує відхилення від закону Вант-Гоффа; вона зростає із збільшенням довжини макромолекули і розгалуженням ланцюга ВМС.

Поділивши ліву і праву частину вище приведеного рівняння Галлера на концентрацію С, одержимо вираз:



У такому вигляді вираз є рівнянням прямої, за допомогою якої графічно знаходять відносну середню молекулярну масу ВМС. Для цього вимірюють осмотичний тиск кількох розчинів ВМС різної масової концентрації і будують графік залежності π/С – С (рис. 3.3).

|  |
| --- |
| http://ok-t.ru/studopedia/baza13/1714628085597.files/image261.jpgРис. 3.3. Графік залежності π/С – С для розчину ВМС  |

Відрізок 0А, який відсікає пряма від початку координат, дорівнює (RT)/M, а тангенс нахилу прямої до осі абсцис дає константу b (b = tg a). Середню молекулярну масу ВМС обчислюють за формулою М = RT/ОА. Осмометричним методом визначають середню молекулярну масу ВМС у межах від 20 тис. до 1 млн а. о. м.

**В’язкість розчинів ВМС.** Одна із важливих особливостей розчинів полімерів полягає в тому, що їх в'язкість значно більша за в'язкість розчинів низькомолекулярних речовин.

Розчини BMС з анізометричними частинками не підпорядковуються основним законам в'язкої течії (законам **Ньютона і Пуазейля**), виявляючи так звану ***аномальну в'язкість***. В'язкість їх завжди дуже велика (навіть для дуже розбавлених розчинів) і залежить від діючої сили. *При цьому в'язкість розчину зменшується із збільшенням тиску, під яким відбувається течія рідини. В більш концентрованих розчинах полімерів під дією міжмолекулярних сил зчеплення утворюються просторові структурні сітки, які збільшують в'язкість розчину.* При підвищенні тиску структурні сітки руйнуються і в'язкість розчинів падає, доки вся структура не зруйнується. Після цього розчин тече, підпорядковуючись законам Ньютона і Пуазейля. Отже, концентровані розчини BMС мають ***структурну в'язкість***.

Фізичною причиною в'язкості є сили внутрішнього тертя, які діють між прилеглими шарами рідини під час її витікання.

**Закони в'язкості.** Ламінарна течія характерна для чистих рідин, розчинів низькомолекулярних речовин, деяких колоїдів і дуже розведених розчинів ВМС. Її характеризують двома основними законами: *постулатом Ньютона та законом Пуазейля.*

Згідно з ***постулатом Ньютона***, сила в'язкого опору рідини (сила тертя F) пропорційна градієнту швидкості течії (dυ/dx ) і площі контакту рухомих шарів (S):



де η – коефіцієнт в'язкості або в'язкість.

Якщо S = 1 м2, dυ = 1 м/с, dx = 1 м, то F = η. Таким чином, в'язкість дорівнює силі опору між шарами рідини площею 1 м2, що знаходяться на відстані 1 м один від одного, за градієнта швидкості течії, що дорівнює одиниці.

Розмірність в'язкості у міжнародній системі одиниць – Па∙с.

**Закон Пуазейля** визначає об'єм рідини, в'язкість якої η, що витікає за час τ крізь капіляр з радіусом *r* і довжиною *l* за зовнішнього тиску *р*:



За умов ламінарної течії в'язкість є сталою і не залежить від зовнішньої сили або тиску, який спричинює течію. При переході від ламінарної течії до турбулентної в'язкість перестає бути сталою для даної рідини і вже не підлягає закону Ньютона.

В'язкість розчинів BMС залежить від концентрації розчину. ***Штаудінгер*** показав, що для розбавлених розчинів полімерів з жорсткими молекулами *питома в'язкість* розчину описується рівнянням:

*ηпит = К∙М∙с*,

де К – константа для даного полімергомологічного ряду в даному розчиннику; М – молекулярна маса полімеру; с – масова концентрація розчину полімеру. При цьому

,

де ηо, η – в'язкість розчинника і розчину відповідно.

З приведеного рівняння випливає, що *приведена в'язкість* (ηпр) дорівнює:



Але для більшості розчинів полімерів приведена в'язкість лінійно зростає із збільшенням концентрації. Відрізок, що відсікається прямою на осі ηпр, називається *характеристичною в'язкістю* [η].

**Характеристична в'язкість** – це граничне значення приведеної в'язкості розчину при концентрації, що прямує до нуля:



Характеристична в'язкість залежить лише від природи полімеру і не залежить від його концентрації.

Залежність характеристичної в'язкості від природи полімеру описується узагальненим *рівнянням Штаудінгера*. Його також називають *рівнянням Марка–Куна–Хаувінка:*



де М – молекулярна маса полімеру; К і α – коефіцієнти, сталі для даного гомологічного ряду полімеру і розчинника. Величина α характеризує форму макромолекул в розчині і пов'язана з гнучкістю їх ланцюгів. Значення α міститься в межах 0,5–1,0. Для жорстких макромолекул α = 1.

*В наш час узагальнене рівняння Штаудінгера використовують для визначення молекулярної маси полімеру.* Експериментально в'язкість рідин визначають у приладах – ***віскозиметрах****.*

У концентрованих розчинах BMС макромолекули можуть взаємодіяти одна з одною і утворюються так звані асоціати. Із збільшенням концентрації розчинів або із зниженням температури розмір і тривалість існування асоціатів збільшується. Асоціати робляться настільки великими і міцними, що їх можна розглядати як нову фазу. Виділення цієї фази у вигляді найдрібніших крапель призводить до розшарування системи, сам *процес виділення називається* ***коацервацією****, а двофазна система – коацерватом.*

Явище коацервації використовується в фармації при мікрокапсулюванні з метою захисту лікарських речовин від дії навколишнього середовища.

*Розчини BMС при певних умовах втрачають свою текучість, тобто перетворюються у* ***драглі****.*

**Драглі** і процес драглювання мають велике значення в медицині, біології, тому що організми тварин і рослин в основному складаються з драглів. Драглі знаходять широке застосування у фармації для створення перспективних лікарських форм. Властивості їх можна регулювати зміною концентрації інградієнтів або за допомогою речовин, що зшивають макромолекули. Лікарські форми у вигляді драглів можна виготовити м'якими, щільними, навіть хрящуватими.

*Причиною драглювання* розчинів BMС є виникнення зв'язків між макромолекулами, в результаті чого в системі з'являється просторова сітка. Якщо зв'язки між макромолекулами не дуже міцні, то механічна дія (перемішування, струшування) може зруйнувати структуру і драглі перейдуть у рідину. При усуненні цієї дії розчини BMС знову самодовільно драглюються.

*Підвищення температури перешкоджає драглюванню*, (зменшується число і тривалість контактів макромолекул), і навпаки. Драглюванню розчинів завжди сприяє підвищення концентрації, бо підвищується частота зіткнень між макромолекулами.

На здатність до драглювання водних розчинів поліамфолітів (наприкдад, білків) впливає рН розчину. Драглювання краще відбувається в ізоелектричному стані.

*Із властивостей драглів слід відзначити такі*:

**1. *Тиксотропія.*** Багато драглів під впливом механічних дій (перемішування, струшування) можуть переходити в розчини, а потім після зупинення дії знову драглюватися.

*Руйнування драглів і утворення їх знову називається тиксотропією*. Як правило, тиксотропні перетворення можуть бути повторені з одними й тими ж драглями необмежену кількість разів. Таким чином, тиксотропію можна розглядати як оборотний ізотермічний процес драглі ↔ розчин.

**2. *Синерезис*.** Свіжоприготовані драглі BMС при стоянні часто зазнають зміни: об'єм їх зменшується, відбувається агрегація частинок, на поверхні драглів з'являються краплини рідини, розмір і число яких поступово збільшуються. *В результаті утворюються дві макрофази – рідка і драглеподібна, яка зберігає форму посудини. Цей процес називають синерезисом.* Рідка фаза, яка виділяється при синерезисі, не є чистим розчинником, а представляє собою розчин BMС меншої концентрації.

Причиною синерезису є те, що при утворенні драглів система ще не досягла стану рівноваги і в ній продовжуються процеси утворення нових зв'язків між макромолекулами.

В фармації при виготовленні лікарських форм з використанням концентрованих розчинів BMС слід враховувати можливість синерезису.

**3. *Дифузія.*** Дифузія низькомолекулярних речовин у розбавлених драглях (95–99 % води) відбувається з такою ж швидкістю, як у воді, і підпорядковується *закону Фіка*.

Для більшості концентрованих драглів на дифузію впливає ряд факторів, таких, як структура і концентрація драглів, ступінь дисперсності і природа частинок дифундуючої речовини.

Залежність швидкості дифузії від концентрації драглів пов'язана з тим, що при зростанні концентрації збільшується щільність структурної сітки, зменшуються розміри комірок, заповнених розчинником, отже утруднюється проникнення через драглі дифундуючих частинок.