

ВМС и
РАСТВОРЫ
ВМС

- ***ВМС (высокомолекулярные соединения)*** – это соединения, состоящие из большого числа (повторяющихся - в случае *полимера*) ***элементарных звеньев***, и имеющие молекулярную массу более 10 000 г/моль.
- *Низкомолекулярные вещества, из которых получают полимеры называют мономерами.*
- *Число элементарных звеньев, входящих в состав макромолекулы, характеризуется **степенью полимеризации** и обозначают индексом ***n***.*
- Степень полимеризации связана с молекулярной массой полимера уравнением:

$$n = M/m.$$

- n имеет значения от нескольких десятков до сотен тысяч и более.
- Полимеры с высокой степенью полимеризации считают **высокомолекулярными соединениями**, а с низкой – **олигомерами**.
- Вещества с очень большей молекулярной массой, но не имеющие чередующихся элементарных звеньев – ВМС, но не полимеры (некоторые белки).

Классификации ВМС

1. По происхождению они могут быть:

- природные (натуральные):

большая группа ВМС: белки и их разновидности, крахмал, гликоген, целлюлоза, пектиновые вещества, натуральный каучук, гуттаперча, слюда, кварц, асбест и др., которые характеризуются постоянным значением молекулярной массы;

- Искусственные полимеры получают из природных путем химической модификации. К ним относятся нитроцеллюлоза, ацетатное, вискозное волокна, хлоркаучук и др.
- Синтетические полимеры получают из низкомолекулярных соединений – мономеров. Такими являются полиэтилен, полипропилен, полистирол, пластмассы, синтетические волокна и многие другие. Всегда являются полидисперсными системами.

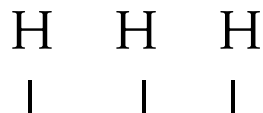
2. По числу разных видов мономеров, образующих полимер, различают:

- гомополимеры (все звенья одинаковы): например, крахмал, гликоген и т.д.
- гетерополимеры (ВМС из нескольких видов мономеров: нуклеионовые кислоты, белки).

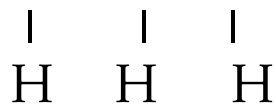
- Гомоцепные - полимеры, главные цепи которых состоят только из атомов углерода (карбоцепные)...-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-..., кремния (полисиланы) ...-SiH₂-SiH₂-SiH₂-SiH₂-..., германия (полигерманы) ...-GeH₂-GeH₂-GeH₂-GeH₂-..., алюминия ...-Al-Al-Al-Al- ... и др.



- Гетероцепные: полимеры, у которых главная цепь состоит из различных атомов. К ним относятся:



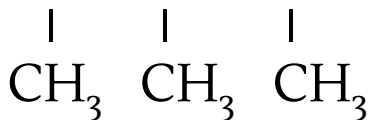
- Простые эфиры: ...-C-O-C-O-C-O- ... (полиоксиметилен)



- Полиамиды: ... NH-CO-R₁-NH-CO-R₂-NH-CO-R₃- ... (белки)

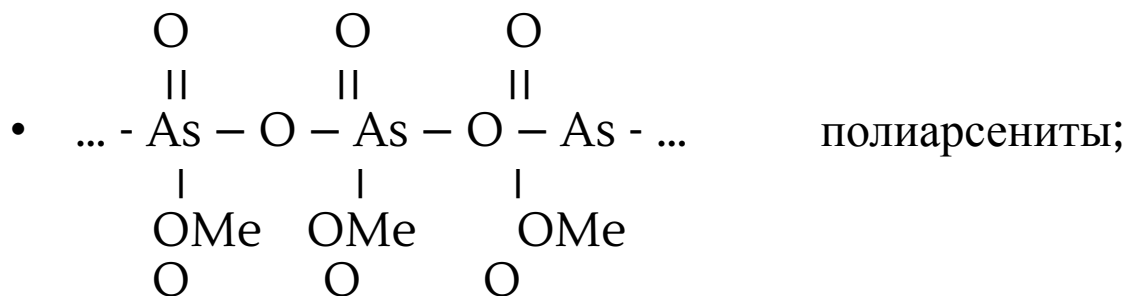
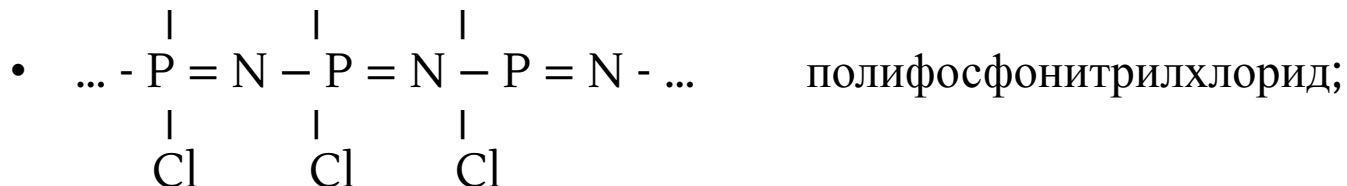
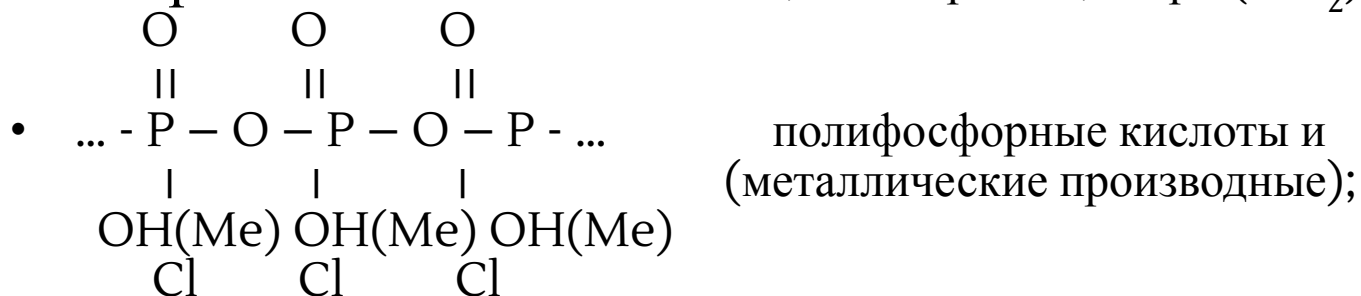


- Полисилоксаны: ...-Si-O-Si-O-Si- ... (силиконы)



3. По природе мономеров ВМС можно поделить на:

- органические;
- неорганические: полисиланы, полигерманы, кварц $(\text{SiO}_2)_n$, алмаз $(\text{C})_n$,



- Белый фосфор имеет форму тетраэдра P_4 , при нагревании до 500°C переходит в полимерное состояние – красный фосфор.
- Линейные полимеры легко образуют сера и селен.
Ромбоэдрическая форма серы при нагревании:
 - S
 - S S
 - n S S $\rightarrow \dots - S - S - S - S - S - S - S - S - \dots$
 - S S
 - S

- элементарноорганические — в цепь включен любой элемент, кроме азота, кислорода, серы.
- а) соединения, цепи которых состоят из атомов углерода и гетероатома (кроме атомов азота, кислорода, серы) таковыми являются:



- Полисилоксаны: $\dots - Si - O - Si - O - \dots$ Полититаноксаны: $\dots - Ti - O - Ti - O - \dots$



- Полистаноксаны: $\dots - Sn - O - Sn - O - \dots$



- Полиорганометаллсилоксаны: $\dots - Si - O - Me - O - Si - O - \dots$



4. По структуре цепей полимеры подразделяют на 3

группы:

а) линейные;

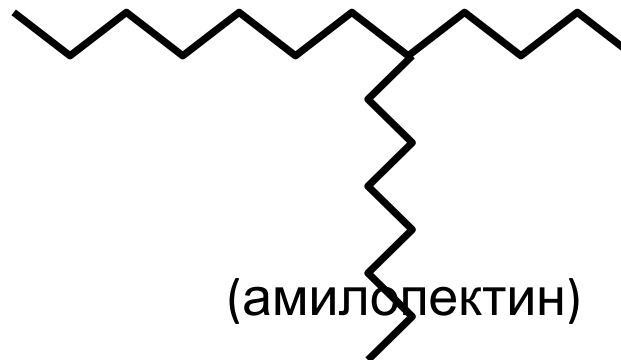
б) разветвленные;

в) пространственные.



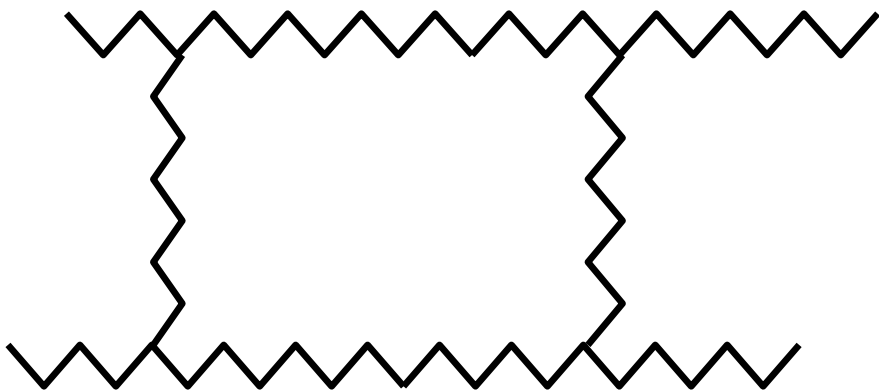
а)

(крахмал (амилоза), целлюлоза,
натуральный каучук)



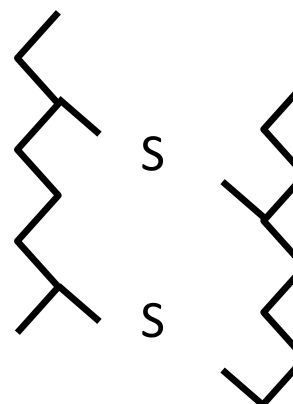
б)

(амилопектин)



в)

(белки шерсти, кварц, алмаз)



(резина)

5. По способности к электролитической диссоциации ВМС делятся на:

- неэлектролиты (полиэтилен),
- полиэлектролиты (белки).

В свою очередь полиэлектролиты подразделяют на:

- поликислоты,
- полиоснования,
- полиамфолиты (белки).

6. По механическим свойствам:

- Эластомеры (каучуки, резины) – ВМС с высокоэластичными свойствами; (эластичность – способность восстанавливать форму).
- Волокна – ВМС, перерабатываемые в нити; (линейные полимеры).
- Пластмассы – материалы на основе природных и синтетических ВМС, (пластичность).

7. По применению в фармации:

- Лекарственные вещества (пепсин, панкреатин, трипсин, стрептодеказа и др.
- Вспомогательные вещества (стабилизаторы суспензий и эмульсий (производные целлюлозы); солюбилизаторы (жирсахара); оболочки для медицинских капсул (желатин); мазевые и суппозиторные основы (ПВС, ПЭО, производные целлюлозы) и др.)
- Укупорочные и упаковочные материалы.

Полидисперсность полимеров

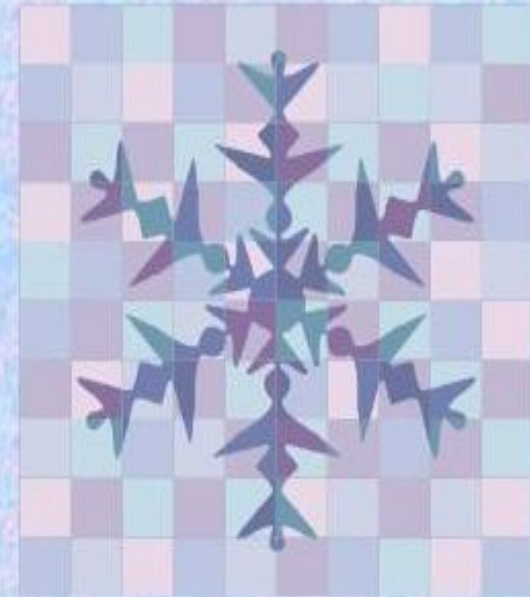
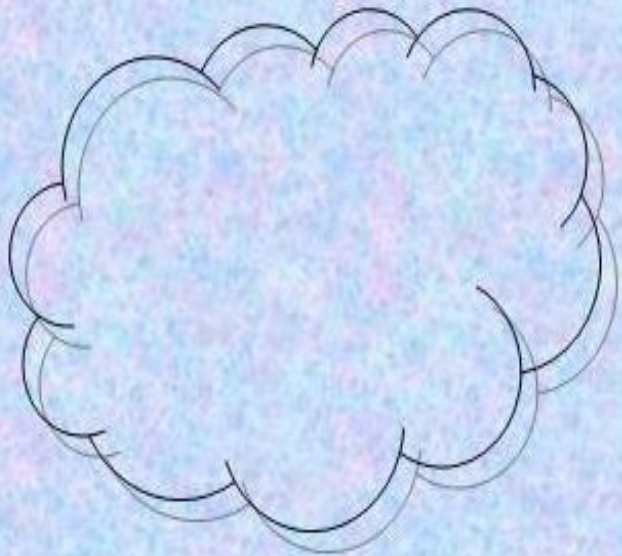
- ВМС представляют собой смеси макромолекул с различной длиной цепи, иногда и различной структуры.
- Такую неоднородность макромолекул по размерам и структуре характеризуют понятием «полидисперсность» по молекулярной массе, или макромолекулярная полидисперсность.
- Молекулярная масса ВМС является величиной среднестатистической (средней), а не постоянной.
- По мере увеличения молекулярной массы различие в физических свойствах высокомолекулярных соединений сглаживается, и полимеры теряют свою индивидуальность.
- Ряд полимерных веществ одинакового химического строения, которые отличаются только по молекулярным массам, называют полимергомологическим (полимергомологами).
Например: линейные полимеры.

Разделение на отдельные полимергомологи (фракционирование) в виде нескольких фракций, каждая из которых значительно менее полидисперсна, чем исходный полимер проводят методами:

- дробного растворения;
- дробного осаждения;
- ультрацентрифугирования;
- исследованием скорости диффузии, которая различна для макромолекул разной величины.

- Молекулярную массу полимеров в основном определяют в их разбавленных растворах. Для этого используют методы:
- осмометрии,
- вискозиметрии,
- седиментации,
- светорассеяния,
- ультрацентрифугирования,
- диффузии.

Агрегатные, фазовые и физические состояния ВМС



Агрегатные и фазовые состояния

- В *термодинамике* фаза – часть системы, отделенная от другой части поверхностью раздела и отличающаяся от нее термодинамическими параметрами (температурой, давлением и т.д.).
- С точки зрения *структуры* фазы отличаются друг от друга порядком во взаимном расположении молекул.

НМС

Понятия агрегатного и фазового состояния совпадают:

1. **Твердое** (дальний порядок - порядок, в сотни и тысячи раз превышающим размеры самих частиц).
2. **Жидкое** (ближний порядок – такой порядок, который соблюдается на соизмеримых с размерами молекул расстояниях).
3. **Газообразное** (отсутствие порядка)

ВМС

Агрегатные состояния:

- **Твердое** (ближний и дальний порядок)
- **Жидкое** (ближний порядок)

Фазовые состояния:

- **Кристаллическое:** ВМС находятся в одинаковой конформации, образуют однообразные надмолекулярные структуры – стрежни, пластинки и т.д.
- **Аморфное:** нерегулярные структуры. Ближний порядок
- **Жидкое** (вязкотекучее): ближний порядок.

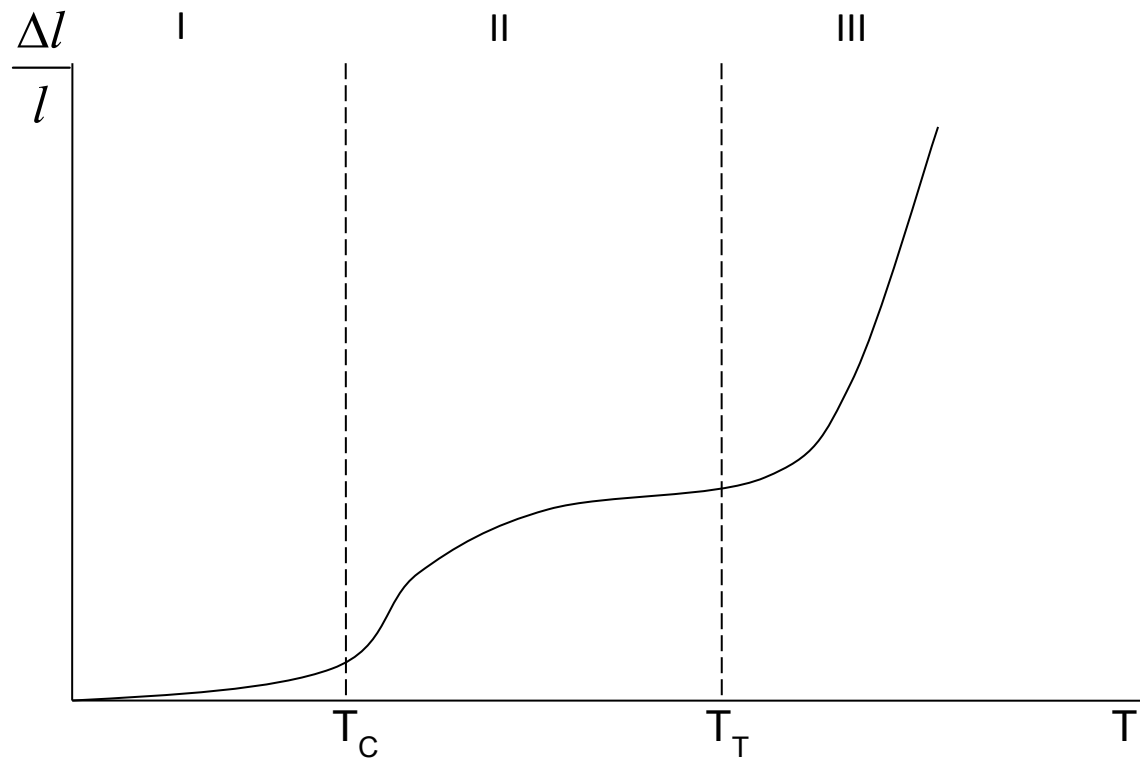
Физические состояния

Аморфное фазовое состояние для линейного полимера имеет три физических состояния:

- **стеклообразное** состояние характеризуется наименьшей среди аморфных состояний подвижностью, наибольшей вязкостью и упругой деформацией;
- **высокоэластическое** состояние – высоким конформационным набором макромолекул и большими значениями обратимой деформации при малых растяжениях, причем эта деформация носит релаксационный характер;
- **вязкотекучее** состояние отличается наибольшей подвижностью сегментов, минимальной вязкостью и пластической деформацией.

- Границами раздела физических состояний служат две температурные точки:
- - температура стеклования T_c , являющаяся средним значением температурной области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние;
- - температура текучести T_m как среднее значение области перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние.

Термомеханическая кривая - зависимость относительной деформации $\Delta l/l$ от температуры для линейного полимера



I – стеклообразное состояние:
незначительные упругие деформации;
II - высокоэластичное (каучукообразное) состояние – значительные обратимые деформации;
III - вязкотекучее состояние - пластичная деформация.

Деформация выражена отношением приращения длины Δl образца полимера при наложении нагрузки к исходной длине l того же образца

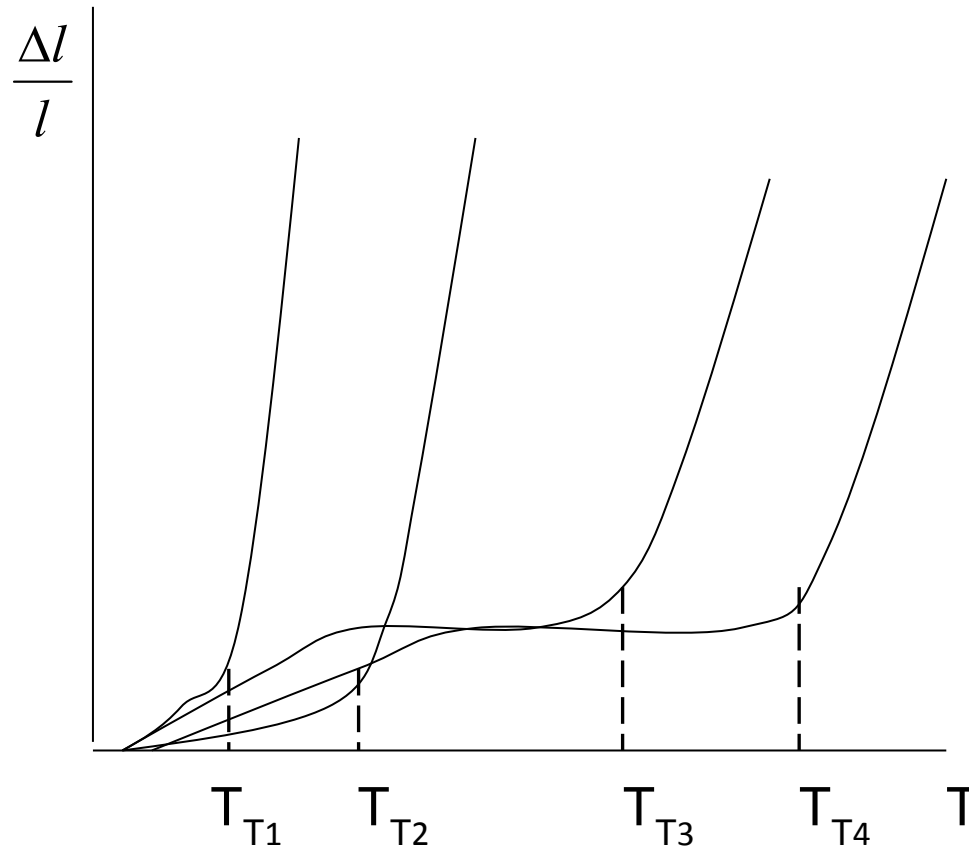
- На температуры переходов влияют:
- молекулярная масса;
- химическое строение полимера.

Так, жесткоцепные полимеры не имеют высокоэластического состояния. У них температура текучести совпадает с температурой стеклования, и ее в этом случае называют *температурой размягчения*.

Некоторые полимеры, например целлюлоза, политетрафторэтилен и др., не переходят в вязкотекучее состояние, так как их гипотетическая температура текучести (для целлюлозы – 225°C) выше температуры разложения.

Желатин имеет невысокую температуру стеклования, легко переходит в высокоэластическое состояние, что является одной из причин его применения в качестве оболочек для капсул.

Зависимость характера термомеханических кривых от молекулярной массы, т.е. от числа звеньев в макромолекуле.



Термомеханические кривые полимеров с различным числом звеньев n в цепи:
1: $n = 100$; 2: $n \approx 1000$; 3: $n \approx 10000$; 4: $n \approx 60000$.

- Температура стеклования почти не зависит от общей длины цепи.
- Температура текучести T_T , отвечающая началу движения полимерных цепей, оказывается в сильной зависимости от длины цепи. По мере роста длины цепи увеличивается интервал температур $T_C - T_T$, усиливаются эластические свойства полимера.
- Зависимость между степенью полимеризации и величиной интервала $T_C - T_T$ настолько явная, что ее можно использовать для определения молекулярной массы полимеров

Особенности физико-химических свойств ВМС и полимеров

- 1) Не летучи.
 - 2) Не перегоняются с водяным паром.
 - 3) Отличаются высокой вязкостью.
 - 4) Химически инертны.
 - 5) Большая деформируемость.
 - 6) Способность образовывать студни, гели, пленки, волокна и др.
- И т.д.

Специфические свойства полимеров обусловлены главным образом двумя особенностями:

- ❖ большой молекулярной массой;
- ❖ существованием двух типов связей – химических и межмолекулярных, удерживающих макромолекулярные цепи около друг друга;
- ❖ гибкостью цепей (гибкость – способность макромолекул изменять пространственную форму путем перехода от одной конформации к другой), связанной с внутренним вращением звеньев.
- *Конформации макромолекул ВМС – энергетически неравноценные пространственные формы, возникающие при повороте мономерных звеньев полимерных цепей без разрыва химических связей.*

РАСТВОРЫ ВМС

- *Растворы ВМС (высокомолекулярных соединений) – лиофильные дисперсные системы, с молярной массой частиц равной или больше 10 000 г/моль и размером несколько нанометров.*
- *К тому же, растворы ВМС – гомогенные термодинамически устойчивые обратимые системы, которые образуются самопроизвольно.*

Растворы ВМС имеют двойкие свойства:

- с одной стороны – это истинные молекулярные растворы, где растворенное вещество хорошо взаимодействует с растворителем;
- с другой стороны, по размеру молекул они соответствуют мелкодисперсным системам.

Свойства растворов ВМС

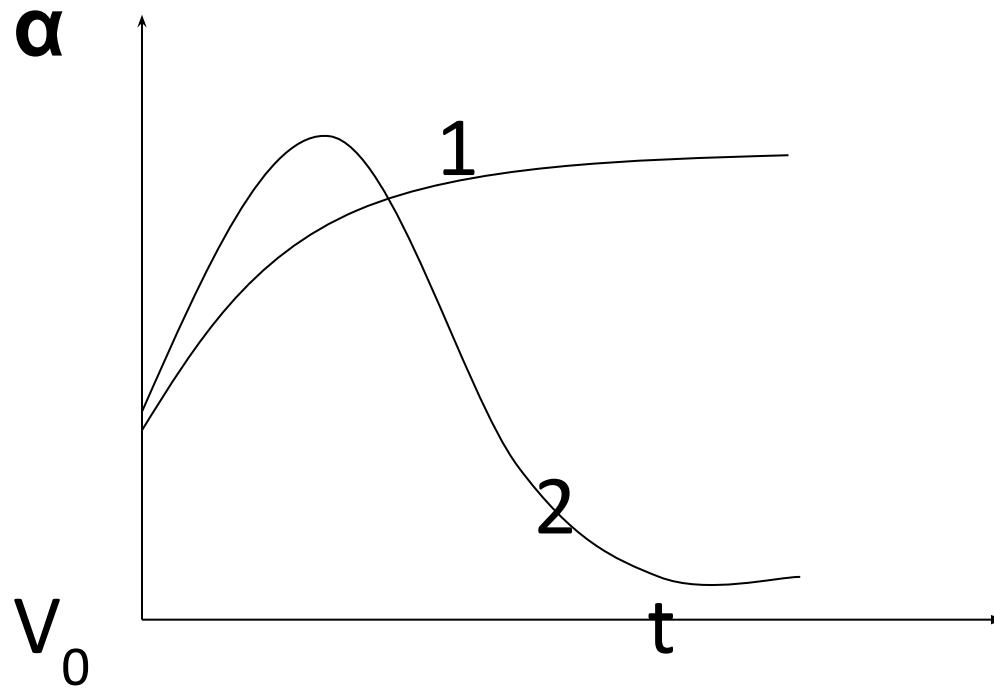
Набухание

- Увеличение объема и массы полимера за счет поглощения им какого-то количества растворителя.
- Причиной набухания является резкое различие в подвижностях молекул растворителя и макромолекул ВМС.
- Количественной мерой набухания является **степень набухания α** , которая может иметь объемное и массовое выражение:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где V_0 и V , m_0 и m – соответственно объемы и массы исходного и набухающего полимера.

- В зависимости от структуры полимера и температуры набухание может быть ограниченным (1) и неограниченным (2).



Факторы, влияющие на набухание

1. Природа полимера и растворителя. *Полярные полимеры набухают в полярных жидкостях, неполярные — в неполярных.*

2. Набухание зависит от температуры и степени измельченности - прямопропорционально.

3. «Возраста полимера». *Чем моложе полимер, тем больше набухание.*

4. pH среды. *Чем сильнее pH среды отклоняется от изоэлектрической точки (pI), тем больше набухание.*

5. Электролиты (анионы >> катионы).

Вызывают уменьшение набухания: наиболее гидратированный ион (лиотропный ряд) сильнее снижает набухание.



← Подавляют набухание

→ Способствуют набуханию

← Увеличение степени гидратации аниона

Коацервация

- *Образование ассоциатов в концентрированных растворах ВМС при слиянии водных оболочек без объединения самих частиц.*
- Коацервация может быть вызвана:
 - высокой концентрацией ВМС,
 - низкой температурой,
 - изменением рН среды,
 - введением низкомолекулярных электролитов.
- *Коацерват* — это термодинамически неустойчивая система, по свойствам сходная с эмульсиями. Коацерваты могут находиться в растворе в виде капелек или образовывать сплошной слой (расслоение).

Микрокапсулы представляют собой заключенные в оболочку из полимера твердые, жидкие или газообразные лекарственные вещества.

- ✓ Микрокапсулирование лекарств обеспечивает:
 - устойчивость,
 - пролонгирует действие,
 - маскирует неприятный вкус лекарств.
- ✓ В научных исследованиях микрокапсулы могут использоваться как модели живой клетки.

Осмотическое давление

- Осмотическое давление при одинаковой массовой концентрации зависит от размера частиц и определяется по формуле:

$$\pi_1 / \pi_2 = r_2^3 / r_1^3,$$

при условии не изменения формы частиц.

- **Уравнение Галлера:**

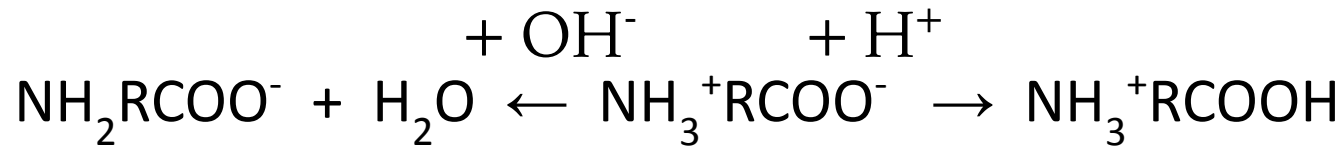
$$\pi = CRT/M + bC^2,$$

где b – константа, характеризующая отклонения от закона Вант – Гоффа (зависит от природы растворителя и растворенного вещества, но не зависит от молярной массы растворенного вещества).

- *Часть осмотического давления, созданная белками крови – называется **онкотическим давлением**.*

Изоэлектрическое состояние

- Многие ВМС являются полиэлектролитами, а некоторые из них и полиамфолитами (белки).
- В зависимости от рН среды макроионы белков имеют либо положительный заряд, либо отрицательный:



*□ Состояние, при котором число ионизированных кислотных групп равно числу основных групп и их количество минимально, называют **изоэлектрическим (ИЭС)**, а значение рН, соответствующее этому состоянию – **изоэлектрической точкой (ИЭТ)**.*

Для ИЭТ характерно:

- **свертывание белка в клубки;**
- **уменьшение: вязкости,**
гидратации,
набухания,
растворимости,
осмотического давления,
электропроводности,
дзета-потенциала;
- **увеличение: степень коагуляции и**
желатинирования (застудневания).

Вязкость. Аномалии вязкости

- *Вязкость – это сила сопротивления (трения), между слоями текущей жидкости, обусловленная силами сцепления между молекулами жидкости.*
- Растворы ВМС обнаруживают аномальную вязкость, т.к.:
- во-первых, ее величины очень велики,
 - во-вторых, она уменьшается с увеличением давления.

Причины аномальной вязкости растворов ВМС.

1. Изменение ориентации в потоке частиц удлиненной формы и макромолекул.
2. *Структурообразование – процесс агрегации частиц и образования пространственных легкоразрушаемых структур.* По этой причине вязкость растворов ВМС называют еще и *структурной*.
3. Деформация клубков макромолекул полимеров.

Факторы, влияющие на вязкость

- 1) Природа (М, форма макромолекул)
- 2) Природа растворителя.
- 3) Концентрация раствора ВМС.
- 4) Температура.
- 5) рН: в ИЭТ вязкость минимальна, т.к. в ИЭТ макромолекулы приобретают форму «клубков».

Устойчивость растворов полимеров и ее нарушение

- Основными факторами устойчивости растворов ВМС является: *наличие дзета-потенциала* и *наличие гидратной оболочки* (главный фактор устойчивости).
- *Нарушить устойчивость* растворов ВМС можно путем ухудшения их растворимости (или снятия гидратной оболочки) – *введением электролитов или нерастворителей.*
- *Под влиянием электролитов или нерастворителей происходит процесс выделения ВМС из раствора, называемый высаливанием.*

- ❖ Для разрушения раствора ВМС требуется большая концентрация электролита, при этом протекает обратимый процесс и наблюдается неподчинение правилу Шульце-Гарди.
- ❖ В основе механизма высаливания лежит процесс дегидратации: *ионы введенного электролита и молекулы спирта (нерастворителя) как бы отнимают большую часть растворителя от макромолекул полимера.*
- ❖ По высаливающему эффекту все анионы и катионы можно расположить в лиотропные ряды:
 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-;$
 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ и т.д.

Денатурация – разрушение структуры белка с потерей нативных свойств.

Денатурацию вызывают:

- а/ нагревание свыше 60° , многократное замораживание и оттаивание;
- б/ ультразвук, ультрафиолетовое и ионизирующее излучения;
- в/ высокое давление;
- г/ действие солей тяжелых металлов;
- д/ изменение рН среды;
- е/ действие кислот;
- ж/ действие алкалоидных реактивов, мочевины и т.д.

Денатурации обычно сопровождается коагуляцией и седиментацией, чаще является необратимым процессом.

При денатурации наблюдается:

1. Изменение вторичной, третичной и четвертичной структуры белка.
2. Уменьшение растворимости.
3. Изменение формы и размеров молекул.
4. Изменение реактивности некоторых химических группировок.
5. Уменьшение или потеря биологической активности.
6. При денатурации увеличивается вязкость и утрачивается способность к набуханию.

- Следствием нарушения агрегативной устойчивости, приводящим к структурообразованию является застудневание.

Студнеобразное состояние является одной из форм существования коллоидов и полимеров. Это состояние промежуточное между жидким и твердым состоянием.

- На процесс застудневания оказывают влияние концентрация раствора, форма частиц или молекул, температура, действие электролитов и ПАВ.
- Структурообразование **в золях** возможно только при определенной концентрации электролитов, которая резко уменьшается с увеличением заряда вводимых ионов.
- Застудневанию растворов ВМС: способствуют небольшие концентрации электролитов, препятствуют высокие концентрации ПАВ.

Защитное действие коллоидов.

□ Коллоидная защита – процесс увеличения устойчивости гидрофобных золей под действием гидрофильных полимеров.

□ Эффективность коллоидной защиты определяется:

1) Количеством добавляемого полимера. Оптимальным защитным действием ВМС будут обладать при образовании **мономолекулярного адсорбционного слоя**. В случае недостатка полимера может наблюдаться **понижение устойчивости** или **сенсibilизация** гидрофобного золя.

2) Зарядом ВМС. Наибольшее защитное действие отмечается при одноименных зарядах ВМС и гидрофобного коллоида.

3) Золотым числом.

Золотое число — это количество мг сухого полимера [например, желатин], защищающего 10 мл красного гидрозоль золота от коагуляции 1 мл 10% раствора поваренной соли.

Чем меньше золотое, рубиновое и др. числа, тем сильнее защитное действие соответствующего гидрофильного коллоида.

Биологическое действие коллоидной защиты.

- В биологических жидкостях нашего организма гидрофильные коллоиды [ВМС] выполняют по отношению к гидрофобным функцию защиты.

Примеры:

- ❖ белки крови защищают капельки жира, холестерин и т.д. от коагуляции (коалесценции);
Снижение степени этой защиты приводит к атеросклерозу, кальцинозу, образованию подагрических узлов, камней в почках и печени и т.п. Предполагают, что с возрастом гидрофильность белков и их способность к защите уменьшаются.
- ❖ образование желчных камней в своей основе имеет уменьшение устойчивости холестерина в желчи [при снижении действия желчных кислот, выполняющих функцию коллоидной защиты].
- ❖ Благодаря защитным коллоидам в моче может раствориться в 15 раз больше труднорастворимых веществ, чем в нормальном растворе.