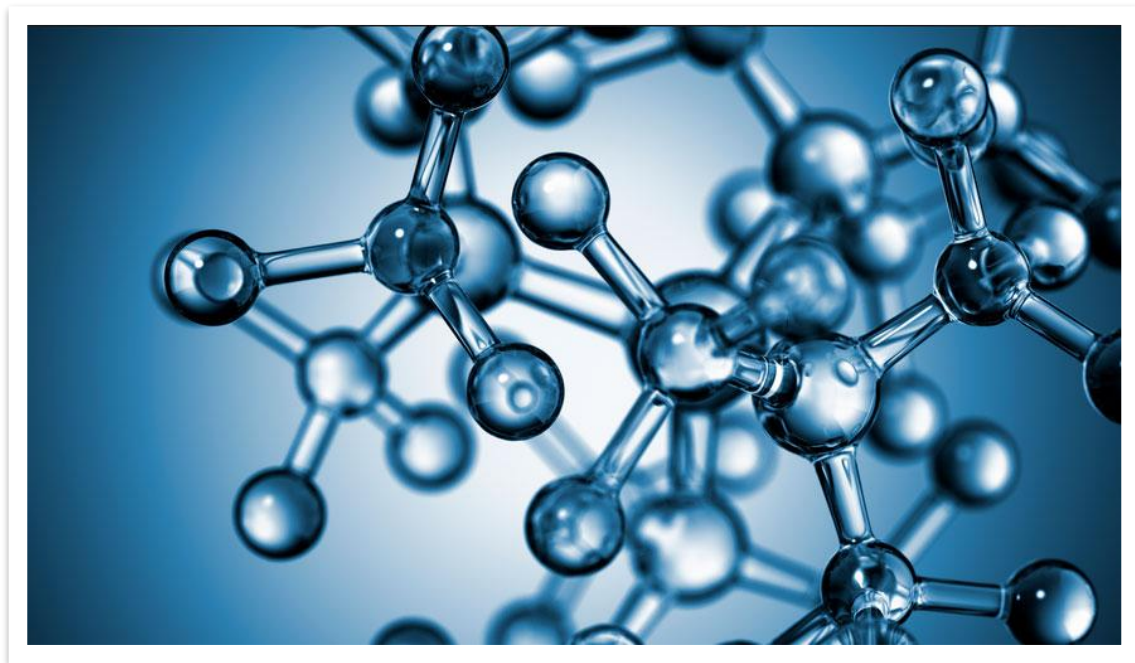


Високомолекулярні сполуки. Полімери



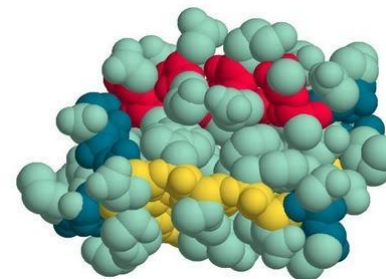
Що таке ВМС?

- ▶ Високомолекулярні сполу́ки (ВМС) — хімічні сполуки, що мають молекулярну масу від декількох тисяч до кількох мільйонів а.о.м. Молекули таких сполук називають *макромолекулами*.
- ▶ Основну частину ВМС складають полімери — сполуки, побудовані з повторюваних фрагментів (мономерів). Окрім них достатньо велику молекулярну масу мають і деякі речовини неpolімерної природи, наприклад, таніни.



ВМС мають важливе практичне значення

- ▶ у процесах життєдіяльності: білки (желатин, крохмаль), нуклеїнові кислоти та інші біополімери;
- ▶ у техніці та побуті: целюлоза та її похідні, шерсть, бавовна, пластмаси, різноманітні синтетичні смоли та ін.;
- ▶ у медицині: інструментарій, предмети догляду за хворими, протези та ін.;
- ▶ у фармації: для виготовлення оболонок капсул, як покриття і складові частини таблеток, допоміжні речовини для створення мазей та пластирів.



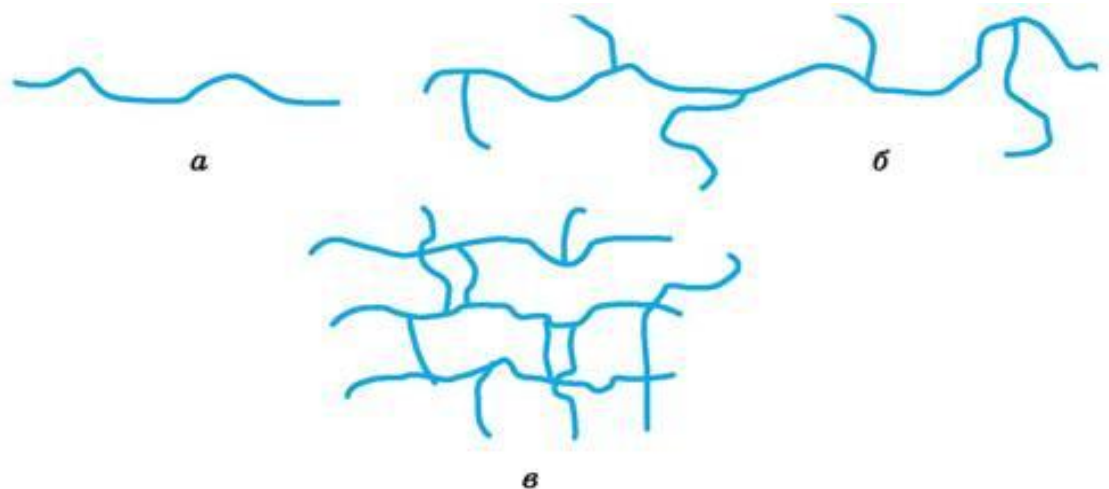
Класифікація ВМС

- ▶ За походженням їх поділяють на:
- ▶ Природні, або біополімери (білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди тощо)
- ▶ Синтетичні (поліетилен, полістирол, полівінілхлорид та ін)



Класифікація ВМС

- ▶ За структурою полімерного ланцюга розрізняють:
- ▶ Лінійні ВМС, макромолекули яких є відкритими лінійними ланцюгами (наприклад, натуральний каучук) або витягнутою у лінію послідовністю циклів (наприклад, целюлоза) мал.а
- ▶ Розгалужені ВМС, макромолекули яких мають лінійний ланцюг з відгалуженнями (напр. амілопектин) мал.б
- ▶ Сітчасті ВМС — тривимірні сітки, утворені відрізками ланцюгів макромолекул (наприклад, вулканізований каучук) мал.в



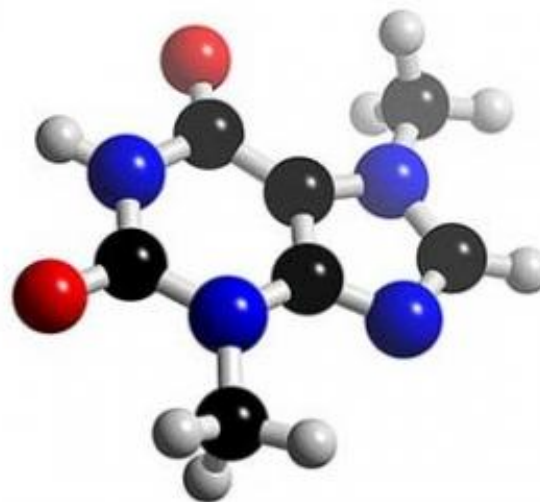
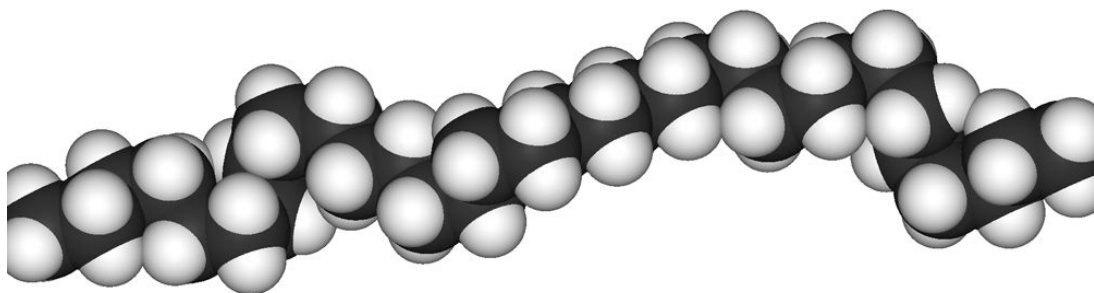
Класифікація ВМС

- ▶ За хімічним складом макромолекули розрізняють:
- ▶ Гомополімери (полімер, утворений з одного мономеру, наприклад, поліетилен)
- ▶ Співполімери (полімер, утворений з різних мономерів, наприклад, бутадієн-стирольний каучук).
- ▶ ВМС, які складаються з однакових мономолекулярних ланок, але відрізняються за мол.м, називаються полімергомологами.



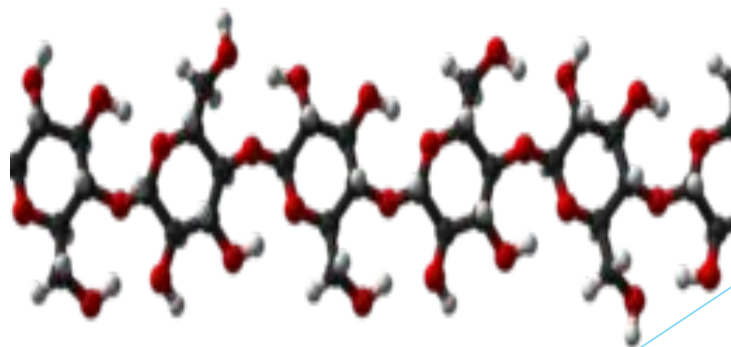
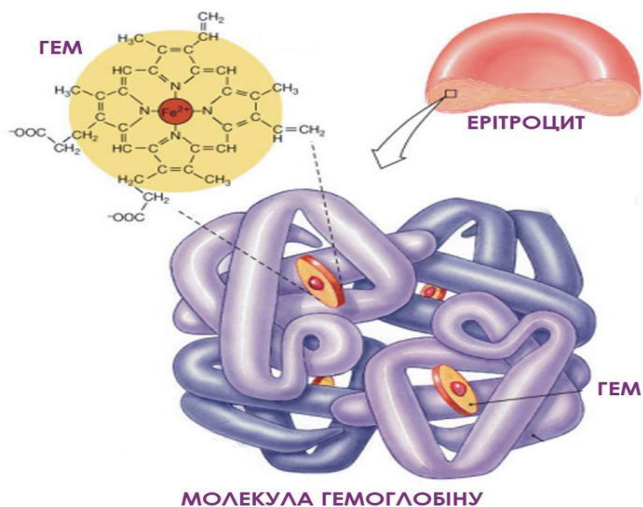
Класифікація ВМС

- ▶ За складом головного ланцюга макромолекули всі ВМС поділяють на два класи:
- ▶ Гомоланцюгові, головні ланцюги яких побудовані з однакових атомів
- ▶ Гетероланцюгові, в головному ланцюгу яких містяться атоми різних елементів, найчастіше C, N, Si, P.



Класифікація ВМС

- ▶ За формою макромолекул розрізняють:
- ▶ Глобулярні ВМС-макромолекули у вигляді згорнутих кульовидних утворень-глобул (**рослинний білок, кров'яні тілця**)
- ▶ Фібрилярні ВМС-лінійні або слабозгалужені макромолекули, що агрегуються за рахунок міжмолекулярної взаємодії з утворенням фібрил (**целюлоза, колаген**)



Класифікація ВМС

- ▶ За фазовим станом ВМС можуть бути:
- ▶ Кристалічними (фібрил, сферолітів, монокристалів)
- ▶ Аморфними (склоподібний, високоеластичний, в'язкоплинний)

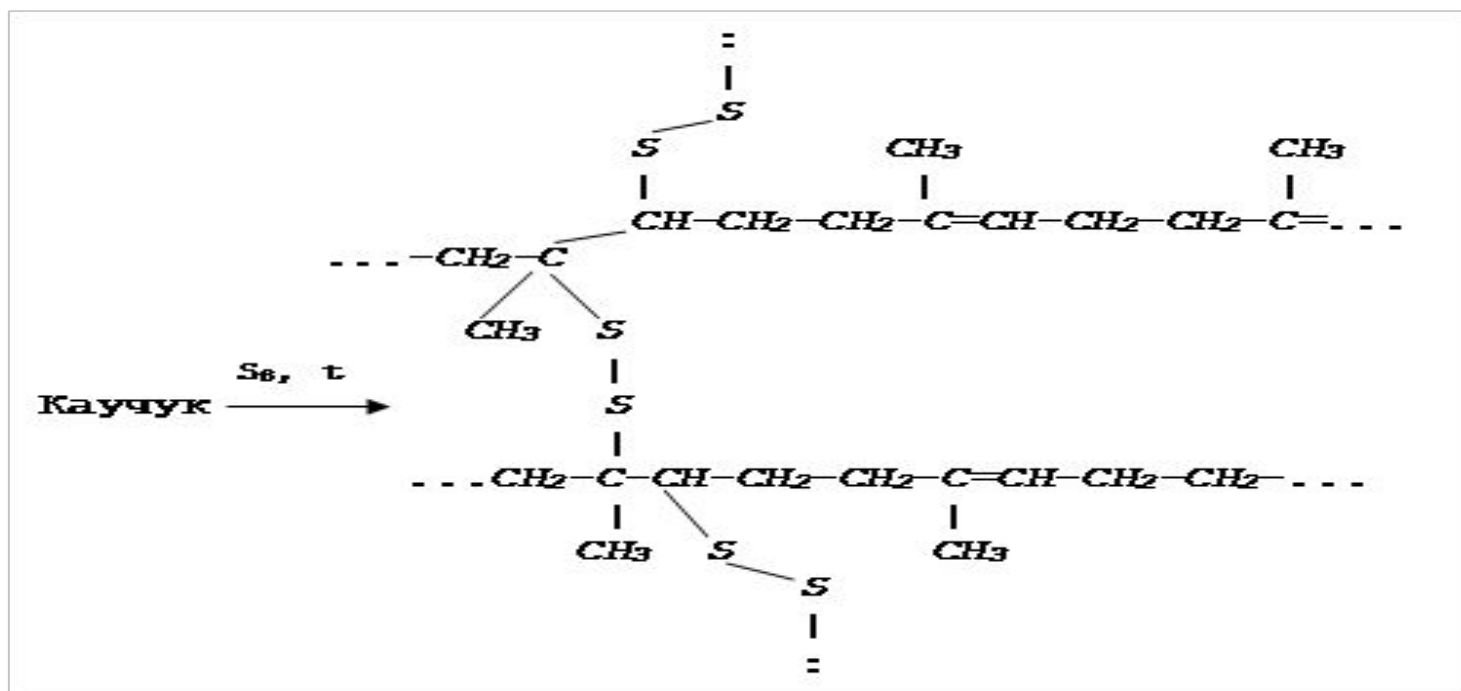


Основні характеристики ВМС

- ▶ Хімічний склад, мол. м., стереохімічна будова, ступінь розгалуження і гнучкість макромолекулярних ланцюгів. ВМС володіють специфічним комплексом фізико-хімічних властивостей.
- ▶ Специфічні властивості полімерів зумовлені двома особливостями:
- ▶ Існуванням двох типів зв'язків — хімічних і міжмолекулярних, які утримують макромолекулярні ланцюги один біля одного
- ▶ Гнучкістю ланцюгів, пов'язаною з внутрішнім обертанням ланок ланцюга.

ВМС можуть вступати у такі реакції

- ▶ З'єднання макромолекул поперечними хімічними зв'язками (наприклад, вулканізація каучуків, тверднення реактопластів)



ВМС можуть вступати у такі реакції

- ▶ Розпадання молекулярних ланцюгів на більш короткі фрагменти (деструкція полімерів)

Продукти термічної деструкції

Полімер	Продукт деструкції
Поліетилен	мономер (< 1 %), великі уламки ланцюгів
Поліпропілен	мономер (>> 10 %), великі уламки ланцюгів
ПВХ	хлористий водень (> 95 %)
Полістирол	мономер (>> 65 %), димери, тримери, тетраметри
Поліметилметакрилат	мономер (> 90 %)

ВМС можуть вступати у такі реакції

- ▶ Реакції макромолекул з низькомолекулярними сполуками, коли змінюється природа бокових функціональних груп, але зберігаються довжина і будова скелета головного ланцюга (**полімераналогічні перетворення**), наприклад, приєднання до полімерів ферментів, вітамінів, гормонів тощо

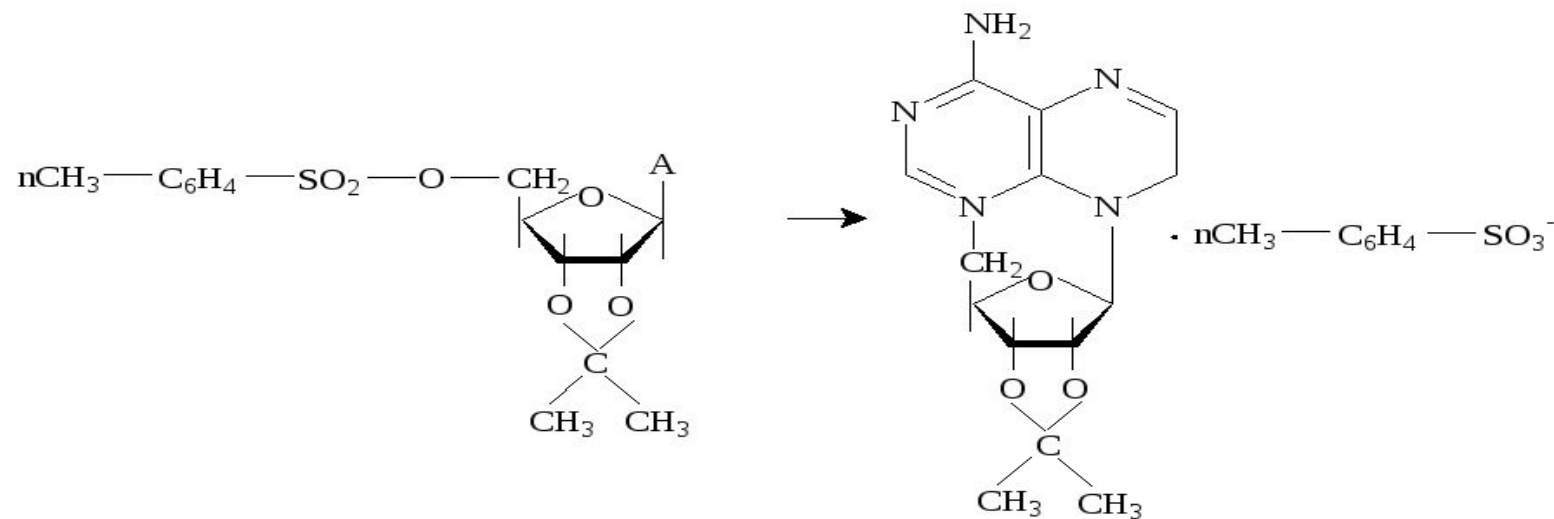
Полиетилен: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

Полипропилен: $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-$

Полистирол: $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CH}}}-$

ВМС можуть вступати у такі реакції

- ▶ Внутрішньомолекулярні реакції між функціональними групами однієї макромолекули, (наприклад, внутрішньомолекулярна циклізація)



Отримання ВМС

- ▶ Природні ВМС одержують з сировини рослинного та тваринного походження за допомогою екстракції, фракційного осадження та інших методів.

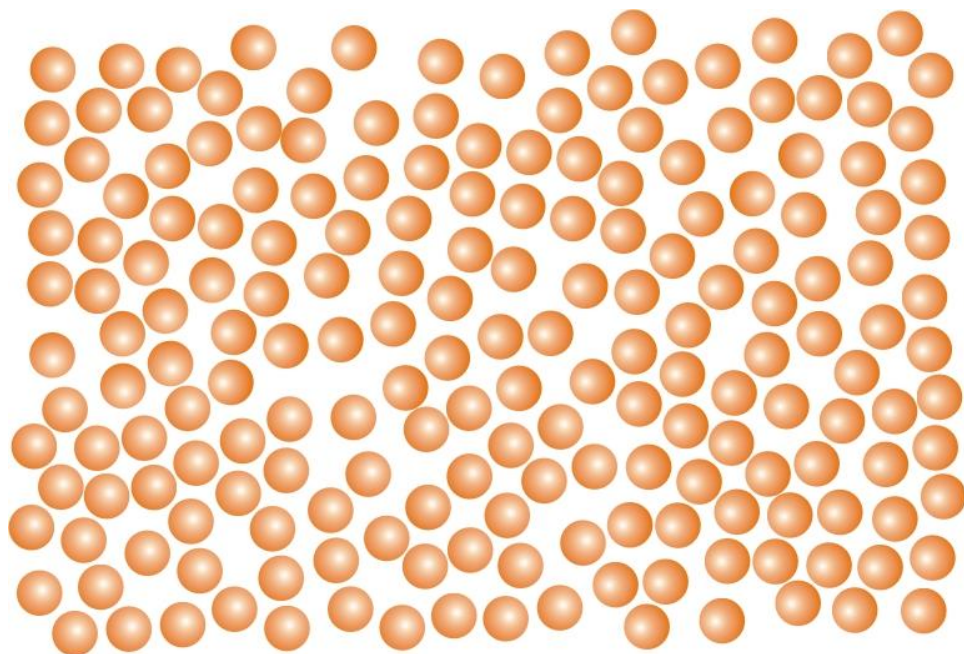


Отримання ВМС

- ▶ Синтетичні ВМС одержують з низькомолекулярних речовин методами:
- ▶ Полімеризації - процес сполучення великого числа мономерів, які мають кратні зв'язки (реакція не супроводжується виділенням побічних продуктів)
- ▶ Поліконденсації - процес сполучення молекул однакової або різної будови, котрий супроводжується виділенням низькомолекулярних речовин (вихідні мономери повинні мати не менше як дві функціональні групи)

Полідисперсність ВМС

- ▶ При полімеризації та поліконденсації отримують макромолекули різних розмірів, котрі побудовані за одним принципом з однакових мономерних залишків. Це явище називається полідисперсність ВМС.



Набухання розчинів ВМС

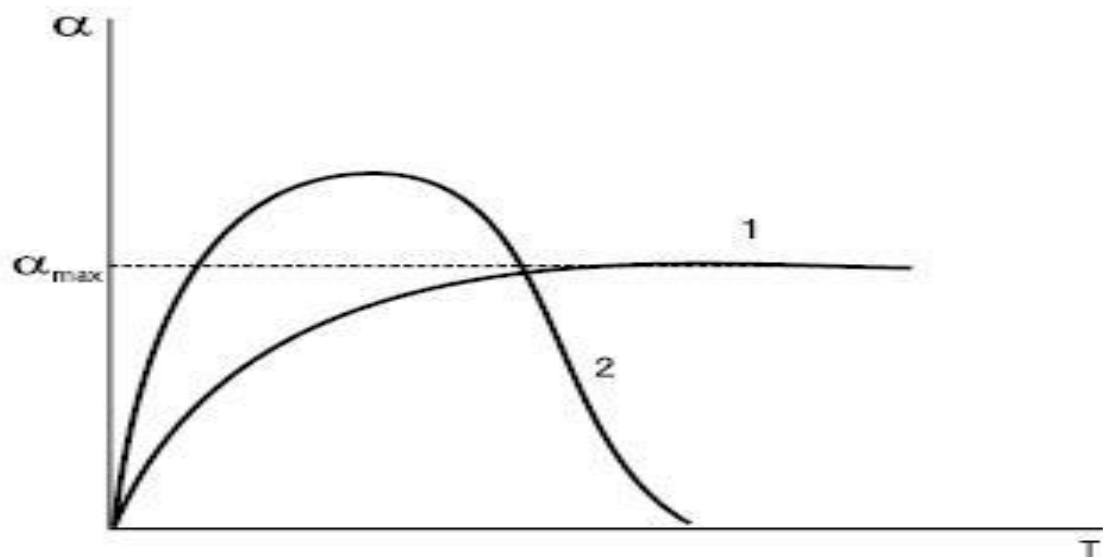
- ▶ Властивості ВМС залежать від величини і форми їх молекули
- ▶ Так, ВМС, що мають сферичні молекули (**гемоглобін, глікоген, пепсин, трипсин, панкреатин та ін.**) зазвичай являють собою порошкоподібні речовини і при розчиненні майже не набухають. Розчини цих речовин мають малу в'язкість навіть при порівняно великих концентраціях і підкоряються законам дифузії й осмотичного тиску.
- ▶ ВМС із дуже асиметричними лінійними (**розгалуженими**), витягнутими молекулами (**желатин, целюлоза та її похідні**) при розчиненні дуже набухають і утворюють високов'язкі розчини, що не підкоряються закономірностям, властивим для розчинів низькомолекулярних речовин.

Набухання може бути необмеженим і обмеженим

- ▶ Варто мати на увазі, що набухання такої сполуки не завжди закінчується її розчиненням. Дуже часто після досягнення відомого ступеня набухання процес припиняється.

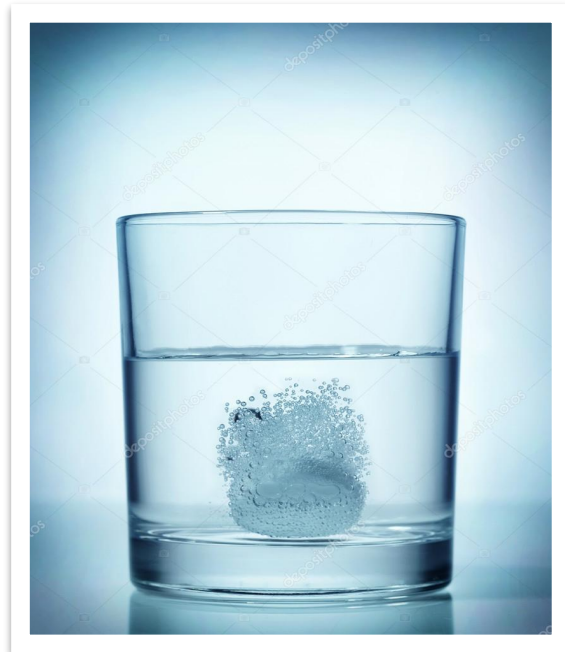
Обмежене мал.1

Необмежене мал.2



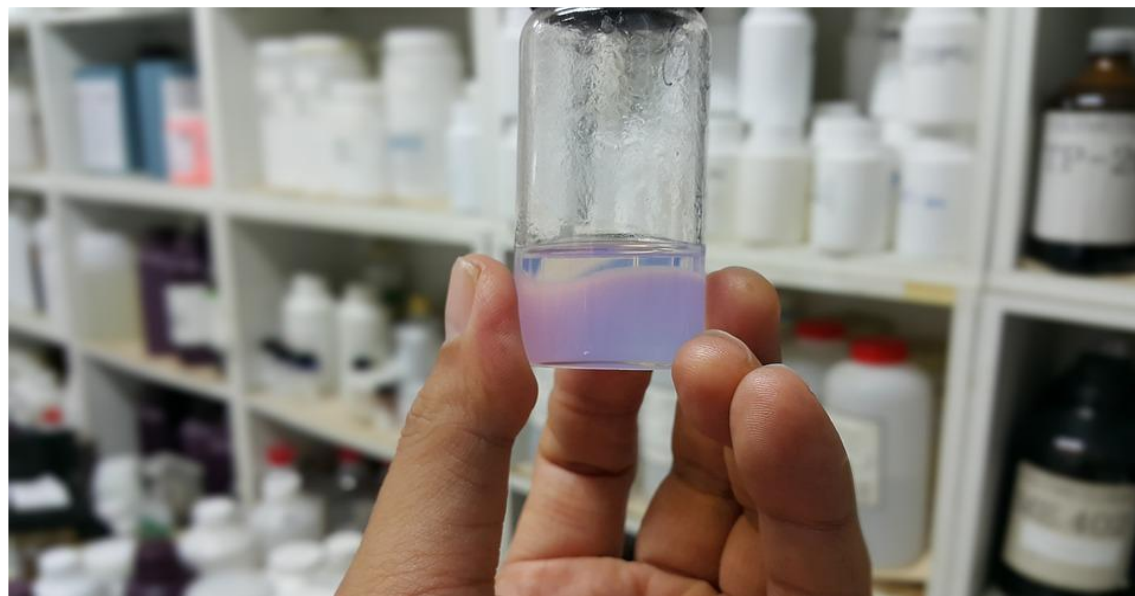
Необмежене набухання закінчується розчиненням

- ▶ Сполука спочатку поглинає розчинник, а потім при тій же температурі переходить у розчин. При обмеженому набуханні високомолекулярна сполука поглинає розчинник, а сама в ньому не розчиняється, скільки б часу вона не знаходилась у контакті.



Обмежене набухання закінчується утворенням еластичного гелю

- ▶ Однак обмежене набухання, обумовлене обмеженим розчиненням, часто при зміні умов переходить у необмежене. Так, желатин і агар-агар, що набухають обмежено в холодній воді, у теплій воді набухають необмежено, чим користуються при розчиненні цих речовин.



Агрегативна стійкість розчинів ВМС

- ▶ Розчини ВМС є агрегативно стійкими. При введенні великих кількостей електролітів спостерігається виділення ВМС з розчину, тобто його розшарування. Це явище називається **висолюванням** і є оборотнім процесом: після видалення електроліту ВМС можна знову розчинити з утворенням істинного розчину. Це явище пояснюється тим, що розчинність ВМС в електролітах буде зменшуватись. За висолюючою здатністю катіони і аніони утворюють ліотропні ряди, що відповідають ступеню їх гідратації



Осмотичний тиск розчинів ВМС

- ▶ Осмотичний тиск розчинів низькомолекулярних сполук підпорядковується закону Вант-Гоффа, але до розчинів полімерів він не застосовується. Експериментально доведено, що осмотичний тиск розчинів полімерів описується наступною залежністю (рівняння Галера)

$$\pi = A \cdot c$$

- ▶ де c — масова концентрація розчиненої речовини (г/л); M — її молярна маса.
- ▶ A — константа, що залежить від природи полімеру і розчинника.

В'язкість розчинів ВМС

- ▶ По характері в'язкої течії рідинні дисперсні системи поділяються на дві груп:
- ▶ структуровані системи - містять частки, взаємодіючі один з одним і з дисперсійним середовищем (розчини ВМС, концентровані емульсії і суспензії)
- ▶ безструктурні системи, частки яких більш-менш вільні і майже не взаємодіють один з одним (розчини низькомолекулярних речовин, розведені емульсії, суспензії і золі)

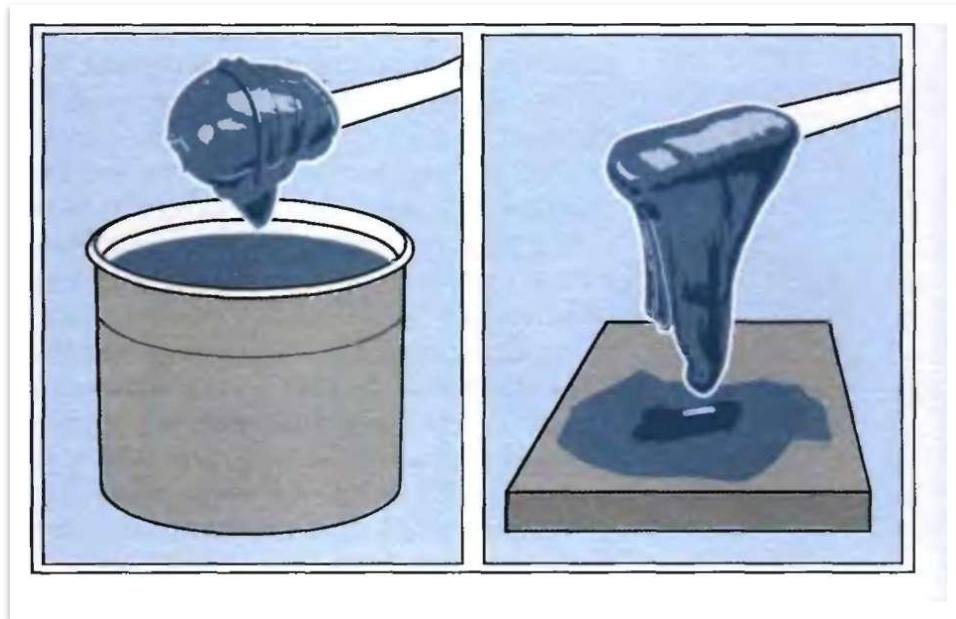
Віскозіметр Оствальда

- ▶ Фармакопейним методом визначення в'язкості розчинів ВМС є метод віскозіметрії, заснований на вимірюванні часу протікання рідини через капіляр віскозіметра



Тиксотропія

- ▶ явище ізотермічного оборотного переходу золь $\leftrightarrow$ гель; для високомолекулярних речовин — здатність розплавів та концентрованих розчинів високомолекулярних речовин до ізотермічних оборотних процесів розрідження — згущення під дією деформацій.



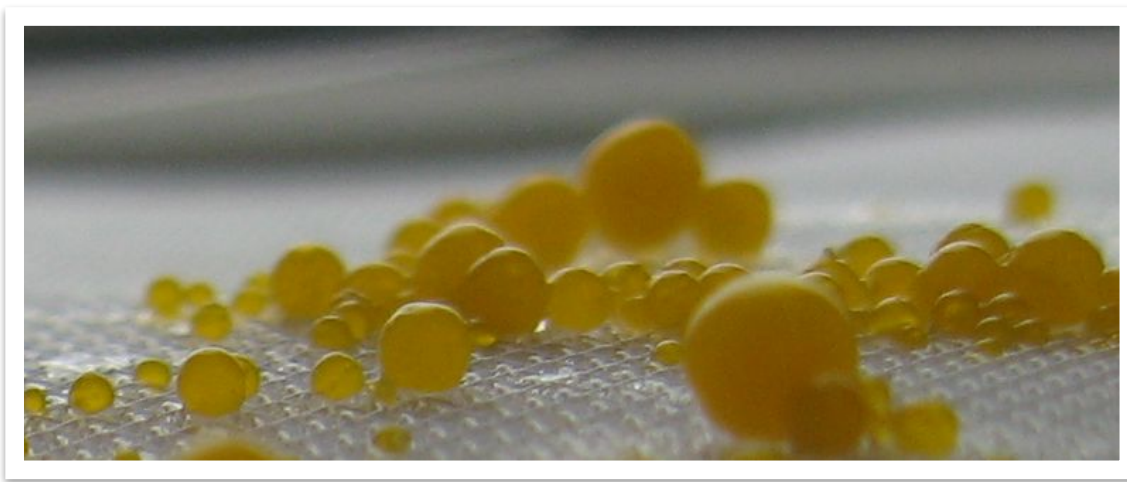
Синерезис

- ▶ процес утворення двох макрофаз — драгледоподібної й рідкої в драгках високомолекулярних речовин ВМС при стоянні
- ▶ Синерезис проходить у живих клітинах, чим пояснюється жорсткість м'яса старих тварин та зниження еластичності тканин людини з віком.



Коацервація

- ▶ виділення нової фази у вигляді дрібних краплинок у розчинах високомолекулярних речовин (ВМС), яке відбувається при зміні температури, рН або при додаванні до розчину низькомолекулярних речовин



Дякую за увагу!