

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ РЕЧОВИНИ ТА ЇХ РОЗЧИНИ

До високомолекулярних речовин (ВМР) відносять сполуки з молекулярною масою 10^4 - 10^6 і вище.

Високомолекулярні речовини мають важливе значення у різних галузях науки і техніки. Особливо велика їх роль у процесах життєдіяльності. До високомолекулярних речовин належать білки (казеїн, желатин, крохмаль та ін.), які складають основу харчування, нуклеїнові кислоти і інші біополімери.

У техніці і побуті знаходять широке застосування такі ВМР, як целюлоза та її похідні, шерсть, натуральний шовк, бавовна, різноманітні синтетичні смоли, пластмаси, натуральні і синтетичні каучуки, плівкоутворюючі матеріали, синтетичні волокна (капрон, нітрон, поліестр) та ін. Певне використання знайшли ВМР у медицині і фармації. З полімерів виготовляють інструментарій, предмети догляду за хворими, протези для заміни втрачених органів. У фармації полімери використовують для виготовлення оболонок капсул, у які поміщують лікарські речовини, як покриття і складові частини таблеток, як допоміжні речовини для створення мазей і пластирів. З модифікованої целюлози, наприклад, виготовляють бинти і вату з кровозупиняючими властивостями. І це далеко не повний перелік застосування ВМР у фармації.

КЛАСИФІКАЦІЯ, МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ ВМР

КЛАСИФІКАЦІЯ ВМР

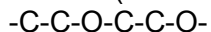
ВМР класифікують за різними ознаками. За походженням вони розділяються на *природні* і *синтетичні*. До природних належать білки (протеїни), вищі полісахариди (крохмаль, целюлоза), натуральний каучук.

Синтетичні ВМР 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 ВМР за складом головного ланцюга макромолекул розділяють на такі три групи:

1. *Карболанцюгові ВМР*, основні полімерні ланцюги яких побудовані виключно з атомів вуглецю. Наприклад, поліетилен:

2. *Гетероланцюгові ВМР*, полімерні ланцюги їх окрім атомів вуглецю містять також гетероатоми (кисень, азот, фосфор, сірку та ін.). Наприклад, полігліколи:



3. *Елементоорганічні ВМР*, вони містять у головних ланцюгах макромолекул атоми елементів, що не входять до складу природних органічних сполук - кремнію, алюмінію, титану, свинцю, сурми та ін. Наприклад, кремнійорганічні полісиланові сполуки: $[-SiR_1R_2-]$

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

Важливе значення має структура полімерного ланцюга. За структурою полімерного ланцюга ВМР розділяють на лінійні, розгалужені і просторові (сітчасті або тривимірні).

У *лінійних ВМР* макромолекули — це довгі ланцюги. Макромолекули *розгалужених полімерів* мають довгий ланцюг (головний) з боковими розгалуженнями. *Просторові/мілі*, або *сітчастими*, називаються **ВМР**, побудовані з довгих ланцюгів, з'єднаних у тривимірну сітку поперечним хімічним зв'язком.

За формою макромолекул розрізняють *глобулярні* і *фібрилярні ВМР*. У глобулярних макромолекулами є звернуті кульовидні утворення — глобули. Представники таких ВМР - рослинний білок, білки крові. Під впливом зовнішніх дій глобулярні ВМР можуть розвертатися і переходити у фібрилярну форму.

Фібрилярні ВМР складаються з випрямлених лінійних або слабозгалужених макромолекул, що агрегуються за рахунок міжмолекулярної взаємодії з утворенням пачок молекул — фібрил. Прикладами таких ВМР є целюлозні волокна, поліакрилат натрію та ін.

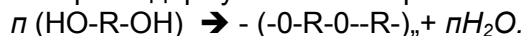
МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ВМР

Природні ВМР містяться в різних рослинних і тваринних організмах і можуть бути виділені з них за допомогою екстракції, фракційного осадження та інших методів.

Синтетичні **ВМР** одержують з низькомолекулярних речовин методами полімеризації та поліконденсації.

Полімеризація - це реакція сполучення великого числа молекул низькомолекулярних речовин (мономерів), які мають кратні зв'язки. Реакція не супроводжується виділенням побічних продуктів. Цим методом отримують поліетилен, полівінілхлорид, поліізобутилен та інші ВМР.

Поліконденсацією називається процес сполучення молекул однакової або різної будови, який супроводжується, як правило, виділенням низькомолекулярних речовин. Вихідні мономер повинні містити у молекулі не менше двох функціональних груп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ та ін.). При поліконденсації біфункціональних сполук отримують лінійні або циклічні ВМР, а при поліконденсації три- і тетрафункціональних сполук — ВМР просторової будови. Наприклад, поліконденсацією двоатомних спиртів одержують лінійні прості поліефіри:



ВМР можна отримати також *методом хімічних перетворень*. Метод ґрунтується на хімічних реакціях, коли у готові високомолекулярні речовини вводять нові функціональні групи, або старі групи заміщують новими, або відбувається зшивання макромолекул чи їх деструкція.

В залежності від характеру реакцій вони розділяються на два види: *полімераналогічні перетворення* і *макромолекулярні реакції*. До першого виду належить, наприклад, реакція взаємодії целюлози з азотною кислотою, в результаті якої утворюється тринітрат целюлози. Прикладом макромолекулярної реакції є зшивання макромолекул поліакрилової кислоти етиленгліколем, при цьому утворюється просторовий полімер з новими фізичними властивостями.

ГНУЧКІСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ

Специфічні властивості полімерів зумовлені двома особливостями:

1) існуванням двох типів зв'язків — хімічних і міжмолекулярних, які утримують макромолекулярні ланцюги один біля одного;

2) гнучкістю ланцюгів, зв'язаної з внутрішнім обертанням ланок ланцюга. Гнучкість ланцюга макромолекули — це одна з ознак, яка може бути покладена в основу розділення полімерів на два великі класи: каучукоподібні полімери і пластичні маси.

До *каучукоподібних* звичайно відносять полімери з дуже гнучкими ланцюгами (при кімнатній температурі). Полімери, ланцюги яких при кімнатній температурі жорсткі, називаються *пластичними масами*. Таке розділення є умовним, бо кінетична гнучкість макромолекул залежить від температури. Наприклад, пластичні маси при нагріванні можуть перетворюватися у каучукоподібні полімери (полівінілхлорид та ін.), а каучуки при зниженні температури — у тверді пластичні маси.

Гнучкість макромолекул пов'язана із здібністю полімерних ланцюгів змінювати свою конформацію. *Конформація* — це енергетично нерівноцінні форми молекул, які переходять одна в одну без розриву хімічних зв'язків, шляхом простого повороту ланок ланцюга. Під впливом теплового руху або під дією зовнішнього поля окремі ділянки або ланки довгої макромолекули можуть переміщуватися і ланцюг в цілому приймає різні конформації. При цьому внутрішнє обертання ланок у молекулах полімерів загальмоване внаслідок взаємодії хімічно не зв'язаних між собою атомів. Це може бути взаємодія між атомами одного й того ж ланцюга (внутрішньомолекулярна взаємодія) і між атомами ланок сусідніх ланцюгів (міжмолекулярна взаємодія).

Основними факторами, що визначають гнучкість макромолекул, є величина потенціального бар'єру обертання ланок ланцюга, молекулярна маса ВМР, розмір замісників, частота просторової сітки, температура. На гнучкість ланцюгів ВМР може впливати і розчинник. При розчиненні, в залежності від умов, ланцюги полімеру можуть стати як більш гнучкими, так і більш жорсткими.

ФАЗОВІ І ФІЗИЧНІ СТАНИ ВМР

Як відомо, речовини можуть бути у трьох фазових станах — газоподібному, рідкому, твердому. Стосовно полімерів можна казати тільки про їх конденсований стан (рідкий і кристалічний), оскільки температура кипіння полімерів вища за температуру розкладання. Твердому агрегатному стану полімеру відповідають два фазових стани: кристалічний і аморфний.

Фазові стани визначаються ступенем упорядкованості молекул у речовині. *Кристалічний* фазовий стан характеризується наявністю тривимірного далекого порядку в розташуванні атомів і молекул, що зберігається на відстані, яка перевищує у сотні і тисячі разів розміри

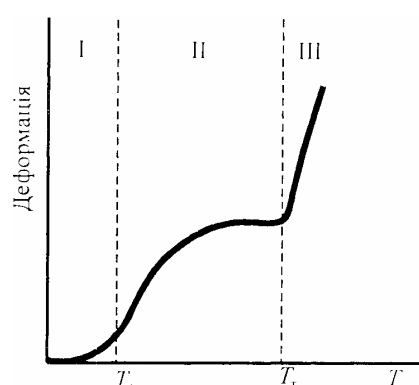
молекул. Рідкий фазовий стан, його також називають *аморфним*, характеризується відсутністю кристалічної решітки. В цьому стані спостерігається близький порядок — упорядкованість структурних елементів тільки поблизу даної молекули. Аморфну структуру при кімнатній температурі мають натуральний каучук, целюлоза, синтетичні каучуки та ін. Кристалічними ВМР є, наприклад, поліетилен, поліаміди.

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 ВМР 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.



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).

Термомеханічна крива має три ділянки, що відповідають трьом фізичним станам. Ділянка I відповідає стану, для якого характерні малі деформації, 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 області переходу називаються температурами переходу. Температура переходу із склоподібного у високоеластичний стан (і навпаки) називається *температурою склування* T_c , температура переходу із високоеластичного у в'язкотекучий стан (і назад) — *температурою текучості* T_g .

Слід зазначити, що температури переходу залежать від режиму деформації. Тому порівнювати їх для полімерів різної будови можна лише в тому випадку, якщо вони визначені при однакових напругах, швидкості нагрівання та інших умовах.

Різні полімери мають різні T_c і T_g та інтервал $T_c - T_g$, що пов'язане із будовою і довжиною макроланцюга. Інтервал T_c і T_g характеризує область температури, в якій зберігаються високоеластичні властивості ВМР. Полімери з короткими ланцюгами можуть бути лише у двох фізичних станах: склоподібному і в'язкотекучому, тобто $T_c \approx T_g$. Із збільшенням довжини ланцюга інтервал $T_c - T_g$ зростає, тобто посилюються еластичні властивості полімеру.

Температура склування характеризує таку важливу властивість полімеру як морозостійкість. Чим нижча T_c , тим більш морозостійкий полімер, отже еластичність його зберігається при більш низьких температурах. Наприклад, натуральний каучук має $T_c \approx -70$ °С, а поліметилметакрилат (органічне скло) — $T_c \approx +100$ °С. Температура текучості теж є важливою характеристикою полімеру. Із збільшенням молекулярної маси полімеру T_g зростає. Температуру текучості полімерів слід враховувати при їх переробці.

РОЗЧИНИ ВМР

Розчини ВМР знаходять широке застосування в медицині і фармації. Так, в медичній практиці їх використовують як плазмозамінник, кровозамінники (розчини полівінілового спирту, полівінілпіролідону). У фармації їх застосовують для пролонгованої дії лікарських речовин. Для більш широкого використання розчинів ВМР у медицині і фармації слід добре знати закономірності взаємодії ВМР з низькомолекулярними рідинами.

Завдяки великій молекулярній масі молекули ВМР у розчинах нагадують частинки дисперсної фази, тому властивості розчинів ВМР схожі на властивості дисперсних систем

(мала швидкість дифузії макромолекул, здатність до діалізу і ультрафільтрації). В зв'язку з цим розчини полімерів дуже довгий час помилково вважали дисперсними системами.

Припущення про молекулярну форму стану полімерів у розчинах стало законом лише після того, як було доведено термодинамічну стійкість розчинів полімерів. Саме це і є основною відмінністю розчинів ВМР від дисперсних систем. В дійсності розчини ВМР є істинними, бо вони гомогенні, рівноважні, оборотні, їх властивості не змінюються в часі. Але, слід відмітити, що рівновага в цих системах настає дуже повільно. Щоб одержати рівноважний розчин, який не змінює своєї будови і властивостей, слід витримати його при даній температурі тривалий час — декілька діб, а іноді навіть кілька місяців.

Однак полімери розчиняються не у всіх розчинниках, тому вони можуть утворювати і дисперсні системи. Найбільш відомими дисперсними системами полімерів є латекси — емульсії типу м/в. Вони утворюються несамодовільно в присутності емульгаторів.

Розчинення і набухання полімерів

Механізм розчинення полімерів відрізняється від механізму розчинення низькомолекулярних речовин. При розчиненні останніх частинки їх дифундують в об'єм розчинника. У випадку 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 називається *контракцією* (V). Контракція супроводжується виділенням теплоти сольватації і в більшості випадків підкоряється емпіричному рівнянню:

$$V = at(b + m)$$

де m — маса рідини, поглиненої 1 г полімеру, a , b — сталі величини.

Далі міжмолекулярні зв'язки в полімері послаблюються і молекули розчинника все більше проникають вглиб полімеру. Об'єм його збільшується, а загальний об'єм системи залишається сталим. Однобічний процес проникнення молекул розчинника у фазу полімеру називається *набуханням*.

В залежності від будови макроланцюга і характеру взаємодії макромолекул між собою і молекулами розчинника розрізняють *обмежене* і *необмежене* набухання.

Необмежене набухання — це набухання, яке самодовільно переходить у розчинення, при цьому утворюється однофазна гомогенна система.

Обмеженим набуханням називається процес взаємодії полімеру з низькомолекулярною рідиною, обмежений стадією набухання. Самодовільне розчинення полімеру не відбувається, тобто ланцюги полімеру повністю не відділяються один від одного. При цьому утворюються дві співіснуючі фази. Одна фаза є розчином низькомолекулярної рідини в полімері, а друга — чистою низькомолекулярною рідиною. Ці фази розділені видимою поверхнею поділу і перебувають у рівновазі.

Слід розрізнити обмежене набухання полімерів лінійної і сітчастої будови. Для лінійних полімерів в залежності від умов (температура, концентрація) набухання може бути обмеженим і необмеженим. Прикладом є набухання желатину у воді. Між макромолекулами желатину існують міцні водневі зв'язки, які не порушуються у процесі набухання при кімнатній температурі, і желатин набухає обмежено. Лише при $t > 50$ °С желатин набухає необмежене з утворенням гомогенного розчину.

Якщо в полімері є просторова сітка, утворена хімічними зв'язками, то ланцюги макромолекул ні при яких температурах 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* (α) виражається кількістю рідини, поглиненої одиницею маси або об'єму полімеру.

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

$$\alpha = (m - m_0) / m_0$$

де m_0 — маса вихідного полімеру; m — маса набухлого полімеру.

Об'ємний метод визначення ступеня набухання оснований на вимірюванні об'єму полімеру до і після набухання:

$$\alpha = (V - V_0) / V_0$$

де V_0 — об'єм вихідного полімеру; V — об'єм набухлого полімеру. Величину ступеня набухання можна визначити лише у обмежено набухаючих полімерів, бо при необмеженому набуханні зразок полімеру починає розчинятися і маса його зменшується. Ступінь набухання змінюється в часі. Залежність $\alpha = \alpha(t)$ виражається кривою, то характеризує кінетику набухання. На рис. представлені кінетичні криві 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 α падає до нуля в результаті поступового розчинення полімеру.

На здатність полімерів утворювати гомогенні системи з низькомолекулярними речовинами впливають різні фактори. Одним з таких факторів є природа полімеру і розчинника. Набухання і розчинення аморфних лінійних полімерів залежить від ступеня полярності полімеру і розчинника. Якщо ланки ланцюгів і молекули розчинника близькі за полярністю, то має місце набухання і розчинення полімеру. Якщо ланки ланцюгів полімеру і молекул дуже відрізняються за полярністю, то набухання і розчинення не відбувається.

Другим фактором, що впливає на розчинність полімерів, є гнучкість ланцюга полімеру. Полімери з гнучкими ланцюгами, як правило, необмежене набухають, тобто розчиняються. Більшу гнучкість мають ланцюги неполярних полімерів, які необмежене розчиняються в будь-якій неполярній рідині.

Певний вплив на процеси набухання і розчинення чинять молекулярна маса і кристалічність полімеру.

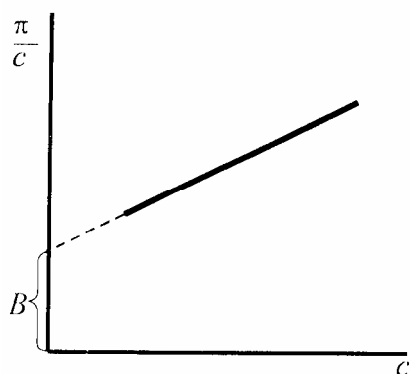
Із збільшенням молекулярної маси полімеру у полімергомологічному ряду здатність до розчинення в одному й тому ж розчиннику знижується. Кристалічні полімери розчиняються значно гірше, ніж аморфні. Це пояснюється наявністю великої міжмолекулярної взаємодії. Тому при кімнатній температурі кристалічні полімери, як правило, не розчиняються навіть у рідинах, схожих за полярністю.

Особливу роль у розчиненні полімерів відіграє термодинаміка процесу. У відповідності з другим законом термодинаміки розчинення відбувається самодовільно лише при зменшенні енергії Гіббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

Розчинення полімерів, які перебувають у високоеластичному стані, характеризується дуже невеликими як додатними, так і від'ємними значеннями ΔH і різким збільшенням ентропії ($\Delta S \gg 0$). Отже, $\Delta G < 0$. Тому полімери, які перебувають в еластичному стані, самодовільно, в більшості випадків, необмежене 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 і приводить до великих додатних значень ентропії розчинення.

Склоподібні полімери розчиняються у рідинах, близьких до них за полярністю, з виділенням теплоти ($\Delta H < 0$). Проникнення низькомолекулярної рідини у фазу полімеру супроводжується зменшенням ентропії ($\Delta S < 0$). При $|\Delta H| > |T\Delta S|$ відбувається розчинення. При $|\Delta H| < |T\Delta S|$ відбувається обмежене набухання.



ОСМОТИЧНИЙ ТИСК РОЗЧИНІВ ВМР

Як відомо, осмотичний тиск розчинів низькомолекулярних речовин підпорядковується закону Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT/M$$

де c — масова концентрація розчиненої речовини (г/л); M — її молярна маса.

До розчинів полімерів закон Вант-Гоффа не застосовний. Експериментально доведено, що осмотичний тиск розчинів

полімерів вищий, ніж потребує закон Вант-Гоффа, і описується більш складною залежністю:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + A \cdot c$$

де A — константа, що залежить від природи полімеру і розчинника.

Вимірюючи осмотичний тиск в ряді розчинів різних концентрацій, розраховують молекулярну масу полімеру. Для цього будують графік залежності $\pi/c=f(c)$ (рис). Екстраполюючи пряму на $c = 0$, визначають величину відрізка $B=RT/M$, за яким розраховують середню молекулярну масу полімеру: $M = RT/B$. За цим методом отримують середньочисельну молекулярну масу, оскільки осмотичний тиск пропорційний числу молекул розчиненої речовини.

В'ЯЗКІСТЬ РОЗЧИНІВ ПОЛІМЕРІВ

Одна із важливих особливостей розчинів полімерів полягає в тому, що їх в'язкість значно більша за в'язкість розчинів низькомолекулярних речовин. Навіть розбавлені розчини їх малотекучі в порівнянні з чистим розчинником.

Розчини ВМР з анізотричними 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. У розбавлених розчинах падіння в'язкості з ростом тиску пов'язане з формою макромолекул. Довгі макромолекули можуть чинити різний опір потоку в залежності від того, як вони розміщені. Якщо вони розміщені перпендикулярно потоку, то ефект опору найбільший, якщо вздовж потоку — опір найменший. Із збільшенням тиску швидкість течії розчину збільшується, макромолекули орієнтуються за напрямком потоку і в'язкість розчину зменшується. 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 ВМР мають *структурну в'язкість*.

В'язкість розчинів ВМР залежить від концентрації розчину. Але ця залежність не підкоряється рівнянню Ейнштейна, що застосовується для розчинів низькомолекулярних речовин. Нелінійний характер збільшення в'язкості розчинів полімерів при підвищенні концентрації пов'язаний з утворенням структурної сітки з макромолекул.

З підвищенням молекулярної маси збільшується довжина макромолекул, вони стають більш гнучкими і чинять менший опір потоку.

Штаудінгер показав, що для розбавлених розчинів полімерів з жорсткими молекулами питома в'язкість розчину описується рівнянням:

$$\eta_{\text{пит}} = K \cdot M \cdot c$$

де K — константа для даного полімергомологічного ряду в даному розчиннику; M — молекулярна маса полімеру; c — масова концентрація розчину полімеру. При цьому

$$\eta_{\text{пит}} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$$

де η_0 , η — в'язкість розчинника і розчину відповідно.

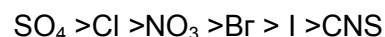
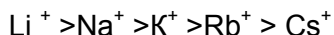
АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ РОЗЧИНІВ ВМР

Розчини ВМР, якщо вони перебувають у термодинамічній рівновазі, є агрегативно стійкими. При введенні в них великих кількостей електролітів спостерігається виділення ВМР із розчину, тобто розшарування його. Це явище отримало назву *висолювання*. Явище висолювання принципово відрізняється від явища коагуляції золів електролітами. Коагуляція золів відбувається при введенні порівняно невеликих кількостей електроліту і є необоротним процесом.

Висолювання — це оборотний процес, після видалення із осаду електроліту ВМР знову можна розчинити з утворенням істинного розчину.

Різний і механізм цих явищ. Коагуляція золів відбувається в результаті стиснення подвійного електричного шару і зменшення або зникнення електричного заряду на поверхні колоїдної частинки. Виділення ж ВМР із її розчину за допомогою електроліту пояснюється зменшенням розчинності ВМР у розчині електроліту.

За висолуючою дією катіони і аніони утворюють ліотропні ряди, що відповідають ступеню їх гідратації:



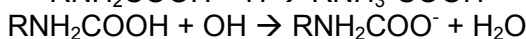
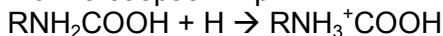
Чим більше іон здатний зв'язувати розчинник, тим більшу висолуючу дію він має. Висолування лежить в основі одного з методів фракціювання BMP.

ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТИ

Поліелектролітами називають BMP, що містять іоногенні групи і здатні в розчинах розпадатись на іони. За характером утворюваних іонів поліелектроліти розподіляють на три категорії:

1. Поліелектроліти, що містять кислотні групи: $-\text{COO}^-$, $-\text{OSO}_3^-$
2. Поліелектроліти, які містять основні групи, наприклад, $-\text{NH}_3^+$.
3. Поліелектроліти, що містять одночасно як кислотну, так і основну групи. Такі поліелектроліти називаються поліамфолітами.

Важливими представниками поліелектролітів є білки. В залежності від pH розчину макроіони білків мають позитивний заряд за рахунок груп $-\text{NH}_3^+$ або негативний заряд за рахунок груп $-\text{COOH}$. При певному значенні pH, яке називають *ізоелектричною точкою (IET)*, число іонізованих основних груп білка дорівнює числу іонізованих кислотних груп. Дисоціацію білка при $\text{pH} > \text{IET}$, $\text{pH} < \text{IET}$ і в IET можна зобразити рівняннями:



В зарядженому стані ланцюги білків мають витягнуту форму, а в IET макромолекули згортаються в клубок. Внаслідок цього в IET зменшується осмотичний тиск, гірше відбувається набухання, падає до нуля електрична рухомість, зменшується в'язкість розчинів білка (рис.). Зміна вказаних властивостей розчинів білка в залежності від pH середовища покладена в основу методів визначення ізоелектричної точки білка.

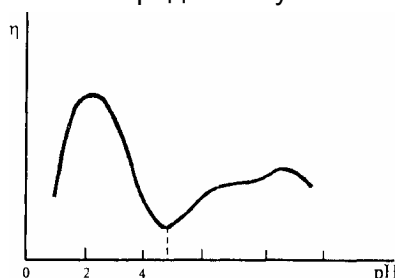


Рис. Залежність в'язкості розчину желатину від pH середовища

КОАЦЕРВАЦІЯ

У концентрованих розчинах BMP макромолекули можуть взаємодіяти одна з одною з утворенням асоціатів. 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.

МЕМБРАННА РІВНОВАГА ДОННАНА

Мембранною рівновагою Доннана називають рівновагу, що встановлюється в системі розчинів, розділених мембраною, непроникною хоча б для одного виду присутніх у системі іонів.

Поправки на мембранну рівновагу слід вводити при вимірюванні осмотичного тиску розчинів поліелектролітів, в яких містяться сторонні низькомолекулярні електроліти, які важко видалити.

Уявимо собі клітину, що міститься в розчині електроліту — NaCl. Всередині клітини міститься сіль білка — RNa, де R — високомолекулярний аніон, який не дифундує через мембрану. При контакті клітини з розчином всередину її переходить деяка кількість відсутніх там іонів Cl⁻, позначена через «x». За іонами Cl⁻ перейде така ж кількість іонів Na⁺. Розподіл іонів в клітині і в розчині до початку досліду і при рівновазі буде таким:

До		Після	
R - c ₁	Na - c ₂	R - c ₁	Na - c ₂ -x
Na - c ₁	Cl - c ₂	Na - c ₁ + x	Cl - c ₂ -x
		Cl - x	

В стані рівноваги добутки концентрацій дифундуючих іонів по обидва боки мембрани повинні бути однаковими:

$$[Na^+] \cdot [Cl] = \text{const}$$

або

$$(c_1 + x)x = (c_2 - x)(2 - x).$$

Розв'язуючи рівняння, знаходимо x: (рівняння Доннана).

$$X = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}$$

Можливі три варіанти розподілу іонів по обидва боки мембрани.

1. При $c_1 \gg c_2$ тобто всередині клітини натрію набагато більше, ніж ззовні маємо $x \ll 1$, тобто що електроліт NaCl переважно міститься ззовні клітини і лише незначна його кількість перейде всередину її.

2. При $c_1 \ll c_2$ маємо $x \approx c_2 / 2$. Це означає, що електроліт рівномірно розподілиться по обидва боки мембрани.

3. При $c_1 = c_2$ $x = c_2/3$, тобто в цьому випадку концентрація іонів електроліту всередині клітини буде вдвічі менша, ніж їх концентрація ззовні.

Осмотичний тиск розчину в результаті встановлення рівноваги Доннана буде дорівнювати: $\pi = \pi_1 + \pi_2 + \pi_3 - 2\pi_4$

де $\pi_1 = RTc_1$ — осмотичний тиск, зумовлений високомолекулярними іонами R;

$\pi_2 = RT(c_1 + x)$ - осмотичний тиск іонів Na⁺ у клітині;

$\pi_3 = RTx$ - осмотичний тиск іонів Cl у клітині;

$2\pi_4 RT(c_2 - x)$ — осмотичний тиск іонів Na і Cl ззовні клітини.

Підставивши значення осмотичних тисків $\pi_1 \pi_2 \pi_3 \pi_4$ у рівняння осмотичного тиску розчину,

маємо:

$$\pi = RT \left(\frac{2c_1^2 + 2c_1 \cdot c_2}{c_1 + 2c_2} \right)$$

Якщо $c_1 \gg c_2$, то $\pi = RT * 2c_1$, тобто при малій концентрації електроліту ззовні клітини тиск визначається іонами високомолекулярного електроліту (Na⁺ і R⁻).

При умові $c_1 < c_2$, тобто коли велика концентрація електроліту ззовні клітини, осмотичний тиск визначається за формулою: $\pi = RT * c_1$.

Це означає, що знайдений осмотичний тиск зумовлений одними високомолекулярними іонами (R⁻).

При всіх проміжних співвідношеннях c_1 і c_2 осмотичний тиск буде змінюватися в границях від $RT * 2c_1$ до $RT * c_1$. Якщо високомолекулярний іон буде мати заряд z (тобто R^{z-}), то тиск буде змінюватися від $(z + 1) c_1 RT$ до RTc_1 .

Таким чином, при дослідженні осмотичного тиску поліелектролітів необхідно враховувати ефект Доннана. Для одержання вірних результатів треба визначити концентрацію електролітів, які містяться в системі, і потім ввести у розрахунки відповідну поправку або вимірювати осмотичний тиск у присутності надлишку низькомолекулярного електроліту. В цьому випадку знайдений осмотичний тиск відповідає осмотичному тиску тільки високомолекулярних іонів. Внаслідок нерівномірного розподілу електролітів між клітиною і зовнішньою рідиною виникає різниця потенціалів, яку називають *мембранним біопотенціалом*. Рівновага Доннана доповнює уявлення про процеси осмосу. Так, у гіпертонічних розчинах відбувається не тільки втрата клітиною води, але й перехід деякої кількості солі всередину її.

ДРАГ ЛІ

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

Драглі і процес здраглювання 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 інгредієнтів або за допомогою речовин, що зшивають макромолекули. Лікарські форми у вигляді драглів можна виготовити м'якими, щільними, навіть хрящуватими.

Причиною здраглювання розчинів ВМР 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 ВМР знову самодовільно здраглюються.

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

На здатність до здраглювання водних розчинів поліамфолітів (наприклад, білків) впливає рН розчину. Здраглювання 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 здраглюватися.

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 \Leftrightarrow розчин. Тиксотропія є доказом того, що структуроутворення в таких системах відбувається за рахунок сил Ван-дер-Ваальса.

2. Синерезис. Свіжоприготовані драглі ВМР 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 називається *синерезисом*. Рідка фаза, яка виділяється при синерезисі, не є чистим розчинником, а представляє собою розчин ВМР меншої концентрації.

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

Синерезис розповсюджений у технологічних процесах виробництва промислових і особливо продовольчих товарів (наприклад, отримання сиру). Синерезис має місце у живих клітинах, чим пояснюється жорсткість і жилавість м'яса старих тварин.

Патологічні пухлини в організмі розглядаються як вияв синерезису. В фармації при виготовленні лікарських форм з використанням концентрованих розчинів ВМР 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 дифундуєної 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 дифундуєчих частинок.

Чим вищий ступінь дисперсності дифундуєчих частинок, тим легше вони проникають через драглі. Вплив природи дифундуєчої речовини на швидкість дифузії пов'язаний з можливістю адсорбційних процесів і хімічних реакцій у драглях.