



ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ
АКАДЕМИЯ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ И БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Лекция 13. Образование растворов ВМС

1. Высокомолекулярные соединения, применение в фармации, классификация, особенности растворов.
2. Неограниченное набухание: термодинамика и кинетика.
3. Факторы, влияющие на набухание.

ВМС, их классификация, особенности растворов

Высокомолекулярные соединения и их растворы имеют важное значение для фармации. Их используют как лекарственные средства (ферменты, полисахариды, экстракты и т.д.) и как вспомогательные вещества при приготовлении различных лекарственных форм (эмульгаторы, стабилизаторы, солюбилизаторы и т.д.), а также в качестве упаковочного материала при отпуске лекарственных препаратов, для изготовления флаконов, пленок, пробок, банок и других упаковочных материалов.

ВМС, их классификация, особенности растворов

В настоящее время синтетические полимерные материалы находят весьма широкое применение в медицине. В клинической практике используются эквиваленты различных органов, тканей, костей, суставов, сосудов; полупроницаемые мембраны (аппараты «искусственная почка», «искусственное сердце», «печень» и т. д.).

Большие успехи достигнуты в создании сополимерных заменителей плазмы крови, противовирусных веществ, пролонгаторов лекарственных средств, противораковых препаратов.

ВМС, их классификация, особенности растворов

Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называются вещества с молярной массой не менее 10-15 тыс. Молекулы *ВМС* состоят из большого количества атомов, соединенные химическими связями, поэтому их называют также макромолекулами.

Большинство *ВМС* являются полимерами.

Полимеры - вещества, молекулы которых состоят из множества повторяющихся структурных звеньев, соединенных между собой химическими связями.

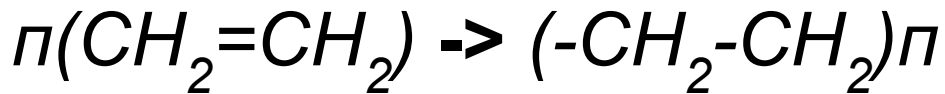
ВМС, их классификация, особенности растворов

Классификация ВМС

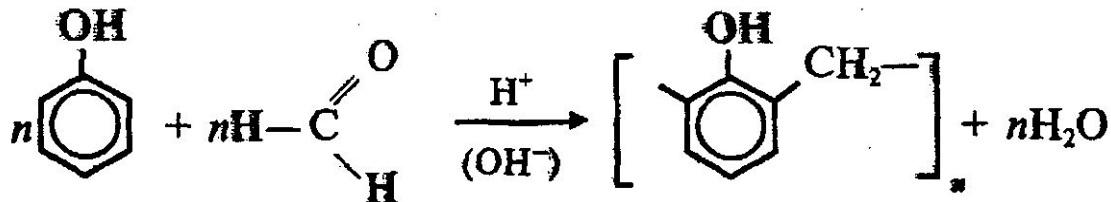
1. *По происхождению ВМС* делятся на природные (натуральные), полусинтетические и синтетические. *Природные ВМС* - это полимеры животного или растительного происхождения (белки, крахмал (амилопектин + амилоза), целлюлоза, натуральный каучук и т.д.). *Синтетические ВМС* — ВМС, получаемые в результате химического синтеза (поливинилацетат, полиэтиленоксид, полиэтилен). Основными способами получения синтетических полимеров являются реакции полимеризации и поликонденсации.

ВМС, их классификация, особенности растворов

Реакцией полимеризации называется процесс образования полимера путем соединения друг с другом молекул исходного низкомолекулярного соединения (мономера), содержащего кратные связи.



Реакции поликонденсации - это процессы образования высокомолекулярных веществ, в ходе которых соединение исходных мономерных молекул сопровождается выделением таких низкомолекулярных продуктов, как H_2O , HCl , NH_3 и т. д.



ВМС, их классификация, особенности растворов

Полусинтетические (искусственные) образуются путем химической модификации природных полимеров. Примерами являются эфиры целлюлозы: метилцеллюлоза, ацетилфталил целлюлоза.

2. По структуре молекул различают линейные, пространственные, разветвленные полимеры. Причиной существования различных конформаций является гибкость макромолекул, которая обусловлена внутримолекулярным вращением звеньев одинарных С-С связей. Гибкость молекулы ВМС характеризуется энергетически вращательным барьером $E_{вр}$: чем больше $E_{вр}$, тем более жесткая молекула. При малых $E_{вр}$ - молекула гибкая.

Возможные сочетания углов поворота для всей совокупности связей может дать множество различных конформаций, но макромолекула существует в той конформации, которая термодинамически наиболее выгодна.

ВМС, их классификация, особенности растворов

Макромолекулы *линейных полимеров*

представляют собой длинные цепи, толщина которых значительно меньше длины.

Макромолекулы *разветвленных полимеров* состоят из цепей с боковыми ответвлениями.

Сетчатые полимеры построены из макромолекулярных звеньев, соединенных друг с другом поперечными химическими связями. Они часто имеют пространственную структуру.

ВМС, их классификация, особенности растворов

а) ливейная



Изогнутая (волокна, полиэтилен низкого давления, сера пластическая)



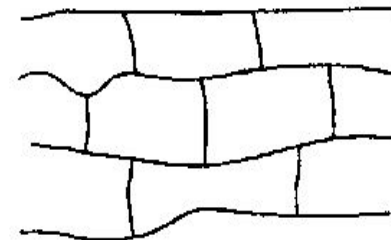
Скрученная (каучуки)

б) разветвленная



(крахмал, полиэтилен высокого давления)

в) пространственная



(резина, фенолформальдегидные смолы, кварц)

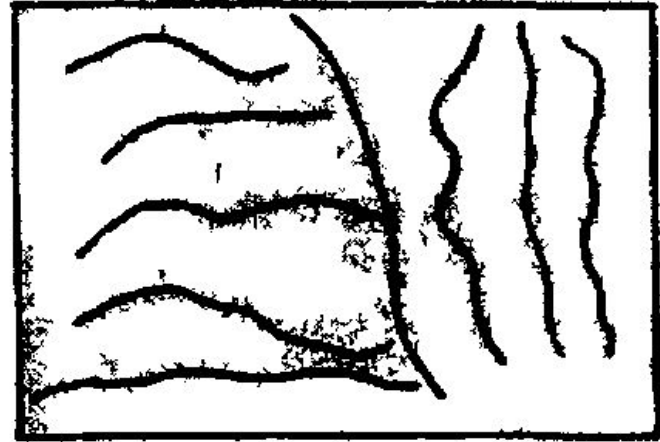
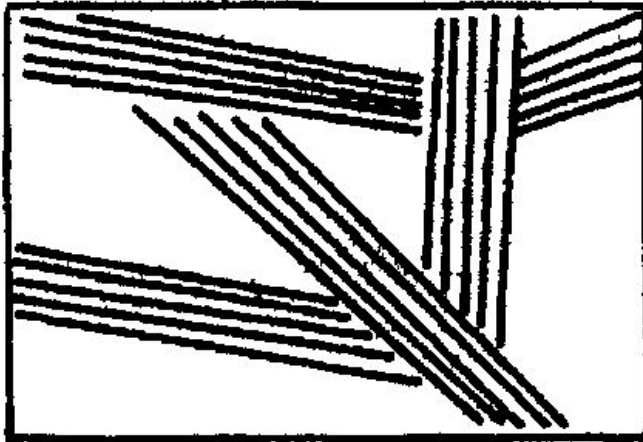
ВМС, их классификация, особенности растворов

3. *По физическому состоянию ВМС* могут находиться в аморфном и кристаллическом состоянии.

В кристаллическом состоянии макромолекулы *ВМС* образуют единообразно сложенные надмолекулярные образования: стержни, пластинки, сферы. Внутри, этих образований у макромолекул одинаковая конформация.

В аморфных полимерных веществах надмолекулярные образования представляют собой пространственные структуры из хаотически сложенных макромолекул в разных конформациях.

ВМС, их классификация, особенности растворов



Кристаллическая и аморфная структура *ВМС*

ВМС, их классификация, особенности растворов

Аморфные полимеры в зависимости от температуры могут находиться в трех физических состояниях:

- **стеклообразном:** макромолекулы еще сохраняют одинаковую жесткость, но уже не образуют правильных надмолекулярных структур;
- **высокоэластическом:** отдельные звенья молекулы приобретают подвижность;
- **вязкотякучем:** макромолекулы приобретают подвижность относительно друг друга.

4. *По способности к растворению:*
ограниченно и неограниченно
набухающие. Неограниченное
набухание заканчивается
растворением. Ограниченное
набухание заканчивается образованием
студня, за счет сшивания химическими
связями макромолекул.

ВМС, их классификация, особенности растворов

Сходство растворов *ВМС* с коллоидными растворами обусловлено гигантскими размерами макромолекул, масса которых соизмерима с массой мицелл коллоидов. Как и коллоидные растворы, растворы *ВМС* отличаются медленной диффузией, низким осмотическим давлением, близкой интенсивностью броуновского движения, дают эффект Тиндаля. Однако в отличие от коллоидных растворов они образуются самопроизвольно путем набухания, переходящего в растворение; термодинамически устойчивы и при неизменности внешних условий могут существовать неограниченно долго.

Неограничен. набухание: термодинамика и кинетика

Набухание — это самопроизвольное поглощение *ВМС* низкомолекулярного растворителя, сопровождающееся увеличением массы и объема полимера. При этом общий объем системы «полимер + растворитель» уменьшается (явление контракции).

Неограничен. набухание: термодинамика и кинетика

Причина набухания состоит в том, что подвижность маленьких молекул растворителя во много раз больше подвижности макромолекул. Поэтому переход макромолекул в растворитель происходит медленно, в то время как молекулы растворителя быстро проникают в сетку полимера и сольватируют макромолекулы.

Неограничен. набухание: термодинамика и кинетика

Набухание характеризуется *специфичностью*: в полярном растворителе набухают полимеры, содержащие в основном полярные группы, и наоборот. Так, каучук набухает в неполярных растворителях - бензине, бензоле; а белки набухают в полярных растворителях - воде, спиртах.

Неограничен. набухание: термодинамика и кинетика

Набухание

характеризуется
степенью набухания
 α , где m и m_0 –
масса полимера до и
после набухания; V
и V_0 – объем
полимера до и после
набухания.

$$\alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0}$$

$$\alpha = \frac{(V - V_0)}{V_0}$$

Неограничен. набухание: термодинамика и кинетика

Кинетика набухания.

Изменение степени набухания за единицу времени называется скоростью набухания

$$g_n = \frac{d\alpha}{d\tau}$$

Неограничен. набухание: термодинамика и кинетика

Набухание протекает по механизму реакции первого порядка. α_{∞} и α_{τ} – максимальная степень набухания и степень набухания за определенное время.

$$Q = k(\alpha_{\infty} - \alpha_{\tau})$$

Неограничен. набухание: термодинамика и кинетика

Термодинамика набухания.

Процесс неограниченного набухания протекает в две стадии:

1. Стадия истинного набухания.
2. Стадия истинного растворения.

На первой стадии выделяется теплота, энтальпия системы уменьшается ($\Delta H < 0$).

Неограничен. набухание: термодинамика и кинетика

На второй стадии энтальпия практически не меняется ($\Delta H \approx 0$). Энтропия растет ($\Delta S > 0$), т.к. увеличивается число свободных конформаций макромолекул.

Такая совокупность изменений снижает энергию Гиббса ($\Delta G < 0$), поэтому в соответствии со вторым законом термодинамики набухание и растворение ВМС являются самопроизвольными процессами..

Факторы, влияющие на набухание

Влияние природы растворителя и полимера

- Полярные полимеры набухают в полярных растворителях, а неполярные - в неполярных.
- Линейные полимеры обычно набухают неограниченно, пространственные - ограниченно, а полимеры, сшитые мостичными связями, вообще не набухают.
- Повышение степени дисперсности (раздробленности) полимера способствует его набуханию, так как уменьшаются размеры отдельных частиц, увеличивается их удельная поверхность, в результате чего возрастает площадь соприкосновения фаз.

Факторы, влияющие на набухание

- Свежеприготовленные или специально пластифицированные полимеры набухают быстрее, чем полимеры после длительного хранения. Это связано с процессами синерезиса и старения, когда образуются дополнительные связи между макромолекулами полимера в структурированной системе.

Факторы, влияющие на набухание

Влияние температуры и давления.

- На первой стадии набухания, являющейся экзотермическим процессом, степень набухания с повышением температуры понижается.
- Вторая стадия набухания может быть эндотермическим процессом, тогда степень набухания должна увеличиваться с повышением температуры (в определенных пределах). Кроме того, увеличивается подвижность макромолекул полимера и ослабляются силы межмолекулярного взаимодействия.

Факторы, влияющие на набухание

- В ряде случаев при увеличении температуры ограниченное набухание может переходить в неограниченное, как, например, при растворении желатина, агар-агара, крахмала.
- Повышение внешнего давления способствует процессу контракции и тем самым ускоряет первую стадию набухания.

Факторы, влияющие на набухание

3. Влияние электролита.

Добавление к растворителю хорошо сольватирующихся ионов электролита уменьшает набухание полярных *ВМС*.