

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФІЗКОЛОЇДНОЇ ТА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ



Фізична та колоїдна хімія

Розчини високомолекулярних сполук

Методичний посібник з дисципліни для викладачів

Запоріжжя

2026

УДК544. (072)
Ф50

*Затверджено на засіданні Центральної методичної Ради ЗДМФУ та
рекомендовано для використання в освітньому процесі
(протокол № 3 від « 26 » 02 _____ 2026 р.)*

Автори:

*А.Г. Каплаушенко, А.І. Авраменко, Ю.Г. Самелюк, Д.В. Довбня, Д.Л.
Усенко*

Рецензенти:

Б.С. Бурлака – професор кафедри технології ліків Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, професор;

Р.О. Щербина - професор кафедри токсикологічної та неорганічної хімії Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, професор.

Ф50 **Фізична та колоїдна хімія. Розчини високомолекулярних сполук:** методичний посібник для викладачів спеціальності І8 «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів» / А.Г. Каплаушенко, А.І. Авраменко, Ю.Г.Самелюк [та ін]. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2026. - 101 с.

Методичний посібник складено відповідно до програми з фізичної та колоїдної хімії для проведення занять зі студентами вищих фармацевтичних навчальних закладів III-IV рівнів акредитації для спеціальностей І8 «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів» затвердженої наказом МОН. Методичний посібник побудовано виходячи із загальних тем фізичної та колоїдної хімії.

Методичний посібник призначений для використання при веденні занять з дисципліни «Фізична та колоїдна хімія»

УДК 544(072)

© Каплаушенко А.Г., Авраменко А.І., Самелюк Ю.Г.,
Довбня Д.В., Усенко Д.Л., 2026
©Запорізький державний медико-фармацевтичний
університет, 2026

ЗМІСТ

I. ПЕДМОВА.....	4
II. АКТУАЛЬНІСТЬ ВИВЧЕННЯ ТЕМИ.....	5
III. НАВЧАЛЬНІ ЦІЛІ	5
IV БАЗОВИЙ РІВЕНЬ ПІДГОТОВКИ	7
МЕЖПРЕДМЕТНИЙ РІВЕНЬ ІНТЕРГАЦІЇ.....	7
VII. ПЛАН І ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ №1.....	8
VIII. ПЛАН І ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ №2.....	9
IX. АЛГОРИТМ ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ.....	10
X. ПЛАН І ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ №3.....	15
XI. АЛГОРИТМ ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ.....	16
<i>Лабораторна робота № 1. Визначення різних типів в'язкості розчинів полімерів.</i>	<i>16</i>
XII . ПЛАН І ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ.....	17
ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ	27
XIV. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТТЯ.....	33
ВМС. КЛАСИФІКАЦІЯ. БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ	34
<i>Методи отримання ВМР</i>	<i>35</i>
<i>Класифікація полімерів</i>	<i>36</i>
<i>Типи хімічних зв'язків в макромолекулах</i>	<i>39</i>
ТЕРМОДИНАМІКА РОЗЧИНЕННЯ ВМС.....	41
ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ВМС.....	42
<i>Характеристики та властивості різних дисперсних систем.....</i>	<i>43</i>
<i>Набрякання і розчинення полімерів</i>	<i>45</i>
Таблиця 2	55
Ізоелектрична точка деяких білків	55
<i>Методи визначення ІЕТ.....</i>	<i>56</i>
<i>Осмотичний тиск розчинів ВМС.....</i>	<i>57</i>
<i>Мембранна рівновага Доннана</i>	<i>60</i>
В'ЯЗКІСТЬ РОЗЧИНІВ ВМС	62
<i>Основи теорії в'язкості.....</i>	<i>63</i>
<i>Залежність в'язкості від різних чинників.</i>	<i>68</i>
МЕТОДИ ВИМІРЮВАННЯ В'ЯЗКОСТІ	73
СТАБІЛЬНІСТЬ РОЗЧИНІВ ВМС	77
РУЙНУВАННЯ РОЗЧИНІВ ВМС.....	79
ВИКОРИСТАННЯ ВМС	95
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	98

I. ПЕДМОВА

Високомолекулярні речовини (ВМР) охоплюють широкий клас сполук із молекулярною масою понад 10^4 – 10^6 . До них належать природні біополімери — білки (казеїн, желатин, крохмаль тощо), що є основою харчування, нуклеїнові кислоти та інші життєво важливі макромолекули. У техніці та побуті значне поширення отримали такі полімери, як целюлоза та її похідні, шерсть, натуральний шовк, бавовна, а також синтетичні матеріали — смоли, пластмаси, каучуки, плівкоутворюючі речовини та синтетичні волокна.

Полімери відіграють важливу роль і в медицині та фармації. З них виготовляють медичний інструментарій, вироби догляду за пацієнтами, протези й інші вироби медичного призначення. У фармацевтичній технології ВМР широко використовуються як капсульні оболонки, компоненти таблеткових покриттів та структуроутворювальні речовини для мазей і пластирів. Модифікована целюлоза слугує основою для отримання перев'язувальних матеріалів з гемостатичними властивостями. Це лише частина широкого спектра застосувань полімерів у фармацевтичній галузі.

Тематика навчально-методичного посібника повністю відповідає чинній типовій програмі з фізичної та колоїдної хімії, затвердженій МОЗ України.

Посібник містить теоретичний матеріал, тести, приклади розв'язування типових задач, питання та завдання для самостійної роботи, а також лабораторні роботи, передбачені програмою практичних занять.

Навчально-методичний матеріал спрямований на підтримку викладачів і студентів спеціальностей «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів», які вивчають курс колоїдної хімії.

II. АКТУАЛЬНІСТЬ ВИВЧЕННЯ ТЕМИ

Високомолекулярні сполуки (ВМС) відіграють ключову роль у функціонуванні живих систем. У людському організмі вони представлені білками, нуклеїновими кислотами, полісахаридами, глікопротеїнами та іншими біополімерами, що забезпечують структурні, ферментативні, регуляторні, транспортні та захисні функції. Значна частина цих речовин перебуває у вигляді колоїдних або істинних розчинів, гелів та біологічних дисперсних систем, що є характерним для внутрішнього середовища організму.

У фармацевтичній та косметичній промисловості ВМС мають не менш важливе значення. Їх використовують як загусники, стабілізатори, емульгатори, плівкоутворювачі, гелеутворювачі та структуроутворювальні агенти. Розчини високомолекулярних сполук застосовуються при створенні лікарських форм із модифікованим або контрольованим вивільненням, у виробництві мазей, кремів, гелів, суспензій, емульсій, сиропів, ін'єкційних препаратів та парентеральних систем.

Завдяки унікальним властивостям — високій молекулярній масі, здатності утримувати воду, формувати тривимірні структури та впливати на реологічні характеристики систем — ВМС стали невід'ємним компонентом сучасної фармацевтичної та парфумерно-косметичної технології. Їх використання забезпечує стабільність, безпечність, ефективність і привабливі споживчі властивості готових препаратів і косметичних продуктів.

III. НАВЧАЛЬНІ ЦІЛІ

Ознайомити студентів із загальними властивостями розчинів білків та чинниками, що визначають їхню стійкість, зокрема впливом рН середовища, присутності електролітів і температури.

Необхідно знати:

1. Основні відмінності високомолекулярних сполук від низькомолекулярних речовин.

2. Сфери застосування природних і синтетичних полімерів у клінічній та фармацевтичній практиці.
3. Особливості процесів набухання та розчинення високомолекулярних сполук.
4. Вплив рН середовища та електролітів на набухання і розчинення ВМС.
5. Чинники стійкості розчинів ВМС та методи осадження білків.
6. Закономірності зміни в'язкості розчинів полімерів.
7. Основні властивості гелів і холодців як структурованих дисперсних систем.

Необхідно вміти:

1. 1 Визначати ступінь набухання білків.
2. Встановлювати ізоелектричну точку білків різними методами.
3. Вимірювати в'язкість білкових розчинів.
4. Розраховувати молекулярну масу білків віскозиметричним методом.

IV БАЗОВИЙ РІВЕНЬ ПІДГОТОВКИ
МЕЖПРЕДМЕТНИЙ РІВЕНЬ ІНТЕРГАЦІЇ

Дисципліни	Отримані навички
попередні: органічна хімія	Класифікувати органічні речовини за будовою та складом. Описувати властивості органічних речовин. Визначати функціональні групи.
неорганічна хімія	Поняття про класи хімічних сполук, вміння розраховувати молекулярну масу складної речовини, концентрацію розчинів, визначати ступінь окислення елемента в складній речовині, класифікувати хімічні реакції за механізмом. Вчення про розчини.
наступні: біохімія, технологія лікарських та парфюмерно-косметичних засобів, фармацевтична хімія	Діаліз, вивідіаліз, ультрафільтрація, електрофорез, коагуляція біологічних систем, колоїдний захист, фактори стійкості розчинів біополімерів, ВЕТ білка.

V. ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ

1. Загальні відомості про ВМС
2. Структура біополімерів
3. Класифікація білків
4. Набування і розчинення білків
5. Стійкість розчинів ВМС і методи осадження білків
6. Розчини поліелектролітів
7. Ізоелектрична точка білка
8. Оптичні властивості розчинів білків
9. В'язкість розчинів білків
10. Властивості гелів та студнів

VII. ПЛАН І ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ №1

№	Етапи заняття	Час	Види контролю	Способи навчання
1	Підготовчий етап	10%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, тести, комп'ютери, лабораторне обладнання
1а	Організаційні заходи	1 хв.		
1б	Постановка навчальних цілей і мотивацій	1 хв		
1в	Контроль вихідного рівня знань	7 хв	усне опитування	
2	Основний етап	80%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, протокол лабораторної роботи, приклади розв'язання задач, комп'ютери, лабораторне обладнання
2а	Обговорення фізико-хімії ВМР	15 хв	усне опитування	
2б	Рішення задач	20	усне опитування	
2в	Контроль кінцевого рівня знань	37 хв	усне опитування	
3	заключний етап	10%		
3б	Аналіз успішності студента на занятті	7 хв	оголошується загальна оцінка студента	
3в	Інформування студентів про тему наступного заняття. Завдання до самостійної роботи	2 хв		

VIII. ПЛАН І ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ №2

№	Етапи заняття	час	Види контролю	Способи навчання
1	Підготовчий етап	10%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, тести, комп'ютери, лабораторне обладнання
1а	організаційні заходи	1 хв		
1б	Постановка навчальних цілей і мотивацій	1 хв.		
1в	Контроль початкового рівня знань	7 хв.	усне опитування	
2	Основний етап	80%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, протокол лабораторної роботи, приклади розв'язання задач, комп'ютери, лабораторне обладнання
2а	Вивчення кінетики набрякання ВМР. Визначення ступеню набрякання. Визначення ІЕТ білка, залежність ступеня набрякання від рН розчину.	40 хв.	Контроль в присутності викладача	
2б	Контроль кінцевого рівня знань	32 хв.	усне опитування	
3	заключний етап	10%		
3а	Перевірка і підпис протоколів лабораторних робіт	3 хв.		
3б	Аналіз успішності студента на занятті	5 хв.	Оголошується загальна оцінка студента	
3в	Інформування студентів про тему наступного заняття. Завдання до самостійної роботи	1 хв		

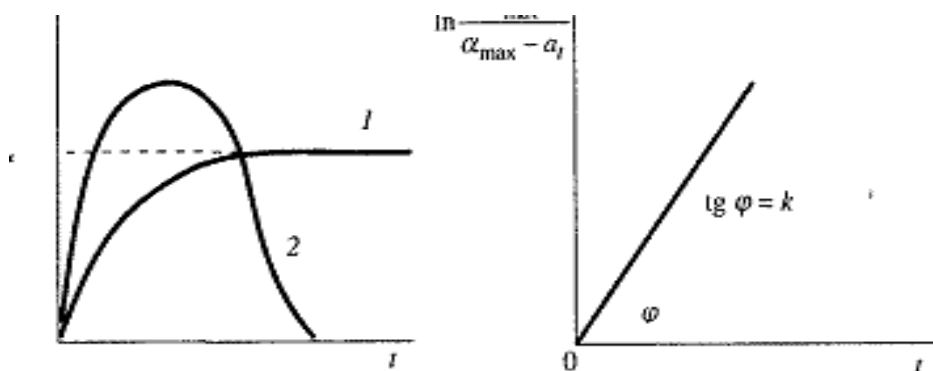
ІХ. АЛГОРИТМ ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Лабораторна робота №1. Вивчення кінетики набрякання ВМС

1. 1. загальні відомості

Першою стадією розчинення ВМС, на відміну від розчинення низькомолекулярних речовин, є набрякання. Набрякання – це одnobічний процес проникнення молекул низькомолекулярної рідини в простір між ланками макромолекулярних ланцюгів ВМС. При цьому відбувається розсовування ланок і ланцюгів ВМС, що супроводжується збільшенням об'єму зразка ВМС без розриву хімічних зв'язків. Одnobічність набрякання обумовлюється тим, що швидкість дифузії молекул низькомолекулярної рідини значно перевищує швидкість дифузії макромолекул.

Залежно від структури полімерного ланцюга, характеру взаємодії макромолекул одної з одною і молекулами розчинника та зовнішніх умов розрізняють два види набрякання: обмежене і необмежене. Необмежене набрякання приводить до повного розчинення ВМС. У випадку обмеженого набрякання процес взаємодії полімеру з низькомолекулярною рідиною обмежується тільки стадією поглинання її полімером, а наступна стадія розчинення не реалізується.



Кінетичні криві набрякання:
проходження набрякання

Графічна залежність від часу

1 – обмежене набрякання; 2 – необмежене набрякання (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості

розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

Процес набрякання ВМС кількісно характеризується ступенем набрякання і швидкістю набрякання. Ступінь набрякання ВМС чисельно дорівнює масі (г) рідини, поглинутої 1 г ВМС, і розраховується за рівнянням

Швидкість набрякання ВМС визначається швидкістю дифузії розчинника, тому вона підкоряється тим же закономірностям, що і хімічні реакції 1-го порядку

Побудувавши графік залежності від t , одержимо пряму, тангенс кута нахилу якої до осі абсцис дорівнює k .

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ:

Зважену в бюксі пластину желатину (0,2 – 0,4 г) переносять пінцетом у склянку, наповнену водою (50 мл). Фіксують час початку досліду. Далі, через визначені проміжки часу (дослід 1) зважують пластинку, що набрякає. Перед кожним зважуванням ретельно видаляють з її поверхні крапельки води. Дані експерименту і розрахунків заносять у таблицю.

Обробка експериментальних даних

1. Обчислюють масу поглиненої води за кожен проміжок часу.
2. Розраховують ступінь набрякання a за рівнянням (1), будують графік залежності at від t і визначають a_{max} .
3. За рівнянням (3) розраховують константу швидкості набрякання (k) для кожного проміжку часу (t) і знаходять $k_{\text{ср}}$.
4. Будують графік залежності від t і визначають k .
5. Порівнюють величини k , знайдені графічно й аналітично, роблять висновок про точність визначення k .

Лабораторна робота № 2. Вивчення фізико-хімічних властивостей біополімерів.

Мета роботи: експериментально підтвердити залежність ступеня набрякання ВМС від природи розчинника і рН середовища; навчитися

визначати ізоелектричну точку білка; вивчити вплив електролітів на розчинність білків.

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ:

Визначити ступінь набухання гуми у воді бензині і скипідарі. Зважте три шматочки гуми (кожен окремо) і опустіть один в бюкс з водою, інший - в бюкс з бензином, третій - у бюкс зі скипідаром. Через 30 хвилин вийміть шматочки з розчинників, відіжміть між листами фільтрувального паперу і зважте.

Розрахуйте ступінь набухання за формулою:

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

Отримані дані оформіть у вигляді такої таблиці.

Розчинник	Маса полімеру		Ступінь набрякання
	до набрякання	після набрякання	
Вода			
Скипідар			
Бензин			

Зробіть висновок про залежність набухання гуми від природи полімеру і розчинника.

Лабораторна робота № 3. Визначити ступінь набухання желатини при різних значеннях рН середовища.

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ:

Помістіть в сухі мірні пробірки на 10 мл по 0,5 мл порошку желатини і додайте до верхньої мітки такі розчини: в першу - 0,1 М розчин соляної кислоти, у другу - буферний розчин з рН 4,7, в третю - дистильовану воду, у четверту - 0,1 М розчин гідроксиду натрію. Вміст пробірок перемішайте паличкою, яку після кожного перемішування промивайте дистильованою водою. Через 30 хвилин визначте обсяг набряклий желатин і розрахуйте ступінь набухання за формулою:

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

Отримані дані оформіть у вигляді такої таблиці.

Система	рН середовища	Об'єм полімера		Ступінь набрякання
		до набрякання (V ₀)	після набрякання (V)	
0,1М розчин НСІ				
Буферний розчин				
Вода				
0,1М розчин NaOH				

Побудуйте графік залежності ступеня набрякання від рН середовища і зробіть висновок про вплив рН середовища на набухання желатини.

Лабораторна робота № 4. Визначення ізоелектричної точки білка.

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ:

У кожному з п'яти центрифужних пробірок налийте по 1 мл ацетатного буфера з рН 3,2 ; 4,1 ; 4,7 ; 5,3 ; 6,2. Додайте по 0,5 мл розчину білка (желатини) з масовою часткою його від 0,5 до 1% і по 1 мл ацетону. Вміст пробірок ретельно перемішайте, на темному тлі відзначте ступінь каламутності проб і якісно зробіть оцінку її за п'ятибальною шкалою. У разі слабо вираженою каламутності в кожному пробірці внесіть ще по 0,5 мл ацетону. Максимум каламутності відповідає максимальній коагуляції білка, яка спостерігається в пробірці з розчином, рН якого дорівнює ІЕС білка. Для більш чіткого виявлення максимальної коагуляції білка помістіть пробірки в центрифугу та проведіть дослід протягом 2-3 хвилин при швидкості обертання 3000 об/хв. На дні пробірок з'являться осад. Надосадову рідину злийте швидким перекиданням пробірок. До осаду додайте по 2мл реактиву (суміш розчинів сульфату міді і натрію - калію тартрату). Інтенсивність фіолетового забарвлення в пробах пропорційна кількості випав білка.

Інтенсивність забарвлення оцініть візуально за п'ятибальною шкалою або виміряйте оптичну густину розчинів за допомогою фотоколориметр (використовуйте кювету з товщиною шару 10 мм і жовтий світлофільтр).

Результати запишіть у вигляді таблиці за вказаною зразком.

рН	3,2	4,1	4,7	5,3	6,2
ступінь каламутності					
інтенсивність забарвлення (за п'ятибальною шкалою або оптична густина у D)					

На підставі виконаної роботи визначте ізоелектричну точку желатини.

X. ПЛАН І ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ №3

№	Етапи заняття	Час	Види контролю	Способи навчання
1	Підготовчий етап	10%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, тести, комп'ютери, лабораторне обладнання
1а	Організаційні заходи	1 хв		
1б	Постановка навчальних цілей і мотивацій	1 хв		
1в	Контроль вихідного рівня знань	7 хв	усне опитування	
2	Основний етап	80%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, протокол лабораторної роботи, приклади розв'язання задач, комп'ютери, лабораторне обладнання
2а	Визначення різних типів в'язкості розчинів полімерів.	42 хв	Контроль в присутності викладача	
2б	Контроль кінцевого рівня знань	30 хв	усне опитування	
3	заклучний етап	10%		комп'ютерний клас
3а	Перевірка і підпис протоколів лабораторних робіт	2 хв.		
3б	Аналіз успішності студента на занятті	5 хв.	Оголошується загальна оцінка студента	
3в	Інформування студентів про тему наступного заняття. Завдання до самостійної роботи	2 хв		

XI. АЛГОРИТМ ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Лабораторна робота № 1. Визначення різних типів в'язкості розчинів полімерів.

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ:

1. В'язкозиметр Оствальда попередньо промити хромової сумішшю, потім дистильованою водою і висушити в сушильній шафі.

2. Розмістити в'язкозиметр вертикально.

3. Приготувати робочі розчини метилметакрилата в хлороформі по 30 мл наступних концентрацій: 0,02%, 0,05%, 0,10%, 0,15%, 0,2%.

Для роботи можна використовувати розчини каучуку в толуолі або полівінілового спирту у воді.

4. В кульку широкого коліна в'язкозиметра вводять піпеткою 15мл робочого розчину

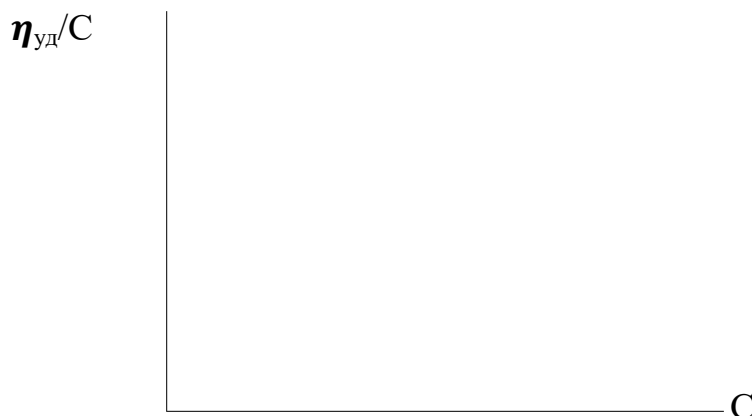
5. За секундоміром відзначити час закінчення витікання розчину в в'язкозиметр.

6. Начинати вимірювання необхідно з витікання розчинника, а, потім переходити від меншої концентрації до більшої. Повторити вимір 2 - 3 рази.

7. Вичислити відносну в'язкість $\eta_{\text{отн}} = t_d / t_0 d_0$, де t , t_0 - час витікання розчину і розчинника; d і d_0 - щільність розчину і розчинника.

8. Прирівняв: $t_d = \eta$; $t_0 d_0 = \eta_0$, розрахувати питому і наведену в'язкості.

9. Побудувати графік залежності приведеної в'язкості розчинів ВМС від його концентрації. По відрізку, який відсікається прямій на осі ординат, обчислити характеристичну в'язкість.



XII . ПЛАН І ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ

№	Етапи заняття	Час	Види контролю	Способи навчання
1	Підготовчий етап	10%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, тести, комп'ютери, лабораторне обладнання
1а	Організаційні заходи	1 хв		
1б	Постановка навчальних цілей і мотивацій	1 хв.		
1в	Контроль вихідного рівня знань	7 хв.	усне опитування	
2	основний етап	80%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, протокол лабораторної роботи, прикладні розв'язання задач, комп'ютери, лабораторне обладнання
2а	Рішення задач по темі «Фізико-хімічні властивості розчинів ВМР»	10 хв.	усне опитування	
2б	Контроль кінцевого рівня знань	30 хв.	тестування	
2в	Контроль кінцевого рівня знань	32 хв	усне опитування	
3	заключний етап	10%		комп'ютерний клас
3а	Перевірка і підпис протоколів лабораторних робіт	2 хв.		
3б	Аналіз успішності студента на занятті	5 хв.	оголошується загальна оцінка студента	
3в	інформування студентів про тему наступного заняття. Завдання до самостійної роботи	2 хв		

ХІІІ. РІШЕННЯ ЗАДАЧ

1. Час утікання води у віскозиметрі Оствальда дорівнює 50 с., а розчину поліглюкіна з його масовою долею 2% - 72 с. Розрахуйте приведену в'язкість розчину.

Відповідь: 22 см³/г.

2. Час утікання у віскозиметрі розчину полімеру з масовою долею його 1% в два рази більше, ніж чистого розчинника. Вирахуйте відносну молекулярну масу полімеру, якщо стала К у рівнянні Штаудингера дорівнює $2 \cdot 10^{-3}$ см³/г (макромолекули полімеру у розчині являють собою жорсткі палички).

Відповідь: 50000

3. Розрахуйте відносну молекулярну масу білку міоглобіну, якщо його характеристична в'язкість у водному розчині дорівнює 3,1 см³/г. Константи К і α у рівнянні Марка – Хаувінка – куна дорівнюють відповідно $2,32 \cdot 10^{-2}$ см³/г і 0,5.

Відповідь: 17850

4. ІЕТ трьох білків дорівнюють 3,8; 4,6 і 5,1. Який з цих білків буде сильніше набухати в буферному розчині з рН 4,7, а який менше всього? Відповідь поясніть.

5. В якому з розчинів наступних солей – NaI, Na₂SO₄, NaCN, NaCl – при рівній їх молярній концентрації ступінь набухання біополімерів буде найбільша, в якому – найменша? Чому?

6. П'ять навісок білка з ІЕТ 5,1 залили розчинами, рН яких відповідно дорівнює 1,0; 4,0; 5,0; 6,5; 8,0. Побудуйте графічну залежність ступеня набухання даного білку від рН середовища.

7. Міозин м'язів з ІЕТ 5,0 поміщений у розчин, в якому концентрація Н⁺ - іонів в 100 разів більше, ніж в чистій воді. Який заряд має білок в цьому розчині.

8. До якого електроду будуть пересуватись часточки білку при електрофорезі, якщо його ІЕТ 4,0 а рН розчину 5,0 ?

9. Пепсин шлункового соку з ІЕТ 2,0 розчинений у буферних розчинах з рН 1,9; 4,75 і 9,24. При якому значенні рН стійкість розчину білку найбільша ?

10. У чотири пробірки, що містять по 10 мл розчину желатини, додали рівні об'єми 1М розчинів CH_3COONa , NaCNS , Na_2SO_4 NaNO_3 . Поясніть, який з електролітів буде надавати найбільшу висолочу дію, який – найменшу.

11. В п'ять пробірок, що містять по 1 мл аміачного буфера з рН 8,2; 9,1; 9,7; 10,3 і 11,2, додали по 1 мл розчину білка з ізоелектричною точкою 9,2 і однаковий об'єм ацетону. В якій з пробірок і чому відбудеться максимальна коагуляція білку?

12. В чотири пробірки, що містять однаковий об'єм розчину білку додали рівні об'єми розчинів KI , CH_3COOK , KCNS K_2SO_4 з однаковою концентрацією. В якій з пробірок желатинування розчину білку протікає швидше всього?

13. У мірний циліндр місткістю 100 см^3 налили $50,0 \text{ см}^3$ дистильованої води і помістили навішення желатину. Рівень води в циліндрі при цьому підвищився до $56,8 \text{ см}^3$. Через 5 г витримки воду з цього циліндру злили в інший мірний циліндр; об'єм води виявився рівним $41,6 \text{ см}^3$. Яка ступінь набрякання желатину в умовах процесу?

14. Характеристична в'язкість розчину зразка полімеру А у розчиннику В при $T^\circ \text{C}$ дорівнює $[\eta] \text{ м}^3/\text{моль}$. Розрахуйте середню молекулярну масу полімеру у даному розчиннику. Постійні рівняння Штаудингера прийняти рівними k (моль/м³) и α .

Варіант	А	В	Г	$[\eta]$	$k \cdot 10^5$	α	Відповідь
•	Ацетилцелюлоза	Ацетон	25	$1,40 \cdot 10^{-3}$	4,30	0,82	70,0
•	Натуральний каучук	Толуол	20	$4,41 \cdot 10^{-3}$	5,14	0,67	769

•	Нейлон	Мурашина кислота	25	$1,12 \cdot 10^{-3}$	15,9 0	0,72	15,0
•	Нітроцелюлоза	Ацетон	-	$6,86 \cdot 10^{-3}$	4,46	0,90	269
•	Перхлорвінілова кислота	Циклогексан	-	$1,16 \cdot 10^{-3}$	6,45	0,67	74,6
•	Полібутадієн	Толуол	25	$7,40 \cdot 10^{-4}$	2,16	0,64	250
•	Полівінілацетат	Ацетон	50	$1,75 \cdot 10^{-3}$	2,87	0,67	462
•	Полівінілацетат	Бензол	-	$1,62 \cdot 10^{-1}$	804	0,62	609
•	Полівінілацетат	Хлороформ	-	$5,61 \cdot 10^{-3}$	8,77	0,71	350
•	Полівінілацетат	Бензол	-	$2,98 \cdot 10^{-3}$	7,18	0,70	200
•	Полівінілметакрі лат	Хлороформ	50	$2,37 \cdot 10^{-3}$	1,41	0,82	518
•	Поливініловий спирт	Вода	50	$1,11 \cdot 10^{-3}$	6,04	0,67	77,0
•	Поліізобутилен	Диізобутілен	20	$1,91 \cdot 10^{-3}$	2,99	0,64	662
•	Поліметилметак рилат	Бензол	-	$1,17 \cdot 10^{-2}$	6,79	0,77	802
•	Полістирол	Толуол	20	$2,44 \cdot 10^{-3}$	1,61	0,70	1303
•	Полістирол	Тетрахлорме тан	20	$1,66 \cdot 10^{-1}$	18,0	1,00	925
•	Полістирол	Бензол	25	$2,12 \cdot 10^{-3}$	2,68	0,62	1152
•	Поліформальдегі д	Хлороформ	20	$3,84 \cdot 10^{-3}$	24,0	1,00	16,0

•	Целюлоза	Мідно-аміачний розчин	25	$6,90 \cdot 10^{-3}$	2,29	0,81	1150
•	Етилцелюлоза	Анілін	-	$2,38 \cdot 10^{-3}$	9,97	0,72	82,0

Приклади розв'язання ситуаційних завдань:

Задача 1. Розрахуйте відносну молекулярну масу полівінілового спирту, якщо сталі в рівнянні Марка-Хаувінка-Куна для розчину полівінілового спирту у воді дорівнюють: $K=4,53 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$, $\alpha = 0,74$; характеристична в'язкість $[\eta] = 0,15 \text{ см}^3/\text{г}$.

<p>Дано</p> <p>$K=4,53 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$</p> <p>$\alpha = 0,74$</p> <p>$[\eta] = 0,15 \text{ см}^3/\text{г}$</p> <hr/> <p>$M - ? M^{0,74} = 3311.$</p>	<p>Розв'язання</p> <p>Підставляємо значення K, α і $[\eta]$ в рівняння (38)</p> <p>$0,15 = 4,53 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,74}$, або</p> <p>$M^{0,74} = \frac{0,15}{4,53} \cdot 10^5 = 3,311 \cdot 10^{-2} \cdot 10^5 = 3,311 \cdot 10^3$, тобто</p> <p>Логарифмуючи цю рівність: $0,74 \lg M = \lg 3311$. Значення $\lg 3311$ знаходимо за таблицею логарифмів.</p> <p>$\lg M = \frac{3,5198}{0,74} = 4,757$, т.е. $\lg M = 4,757$.</p> <p>За таблицею антилогарифмів знаходимо значення M.</p> <p>Воно дорівнює 57150.</p> <p style="text-align: right;">Відповідь: 57150</p>
---	--

Задача 2. Постійні Штаудингерау рівнянні Марка-Хаувінка-Куна для розчину амілози в диметил-сульфоксиді дорівнюють: $K= 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$, $\alpha = 0,68$. Використовуючи наступні експериментальні дані, розрахуйте відносну молекулярну масу амілози.

$C, \text{ г}/100\text{см}^3$	Відносна в'язкість
0,15	1,09
0,20	1,12

0,30	1,19
0,40	1,26
0,50	1,34

Дано

$$K = 1,32 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{Г}$$

$$\alpha = 0,64$$

$M_{\text{амілози}} - ?$

Розв'язання

Розраховуємо питому та приведену в'язкості по формулам (34,45). Потім будемо графік залежності $\eta_{\text{пит.}}/C$ від концентрації. Шляхом екстраполяції прямої на вісь ординат отримуємо відрізок, відповідний граничному значенню приведенної в'язкості $[\eta]$ (див. рис.49) результати розрахунків зводимо до таблиці по нижченаведеному зразку.

$C, \text{ г/см}^3$	$\eta_{\text{вільн.}}$	$\eta_{\text{пит.}}$	$\eta_{\text{пит.}}/C, \text{ см}^3/\text{г}$	$[\eta], \text{ см}^3/\text{г}$
0,0015	1,09	0,09	60	
0,0020	1,12	0,12	60	
0,0030	1,19	0,19	63	56
0,0040	1,26	0,26	65	
0,0050	1,34	0,34	68	

Розраховуємо відносну молекулярну масу амілози за рівнянням (38).

$$56 = 1,32 \cdot 10^{-2} M^{0,68}, \text{ або } M^{0,68} = 56/1,32 \cdot 10^{-2} = 4242$$

Логарифмуємо останню рівність: $0,68 \lg M = \lg 4242$. Значення $\lg 4242$ знаходимо за таблицею логарифмів. $\lg M = 3,63/0,68$, тобто $\lg M = 5,34$. За таблицею антилогарифмів знаходимо значення M . $M = 218776$.

Відповідь: 218776

Задача 3. Розрахуйте відносну молекулярну масу білка міоглобіну, якщо сталі в рівнянні Марка – Хаувінка – Куна для розчину даного білка у воді дорівнюють: $K = 2,32 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{Г}$, $\alpha = 0,5$; характеристична в'язкість $[\eta] = 3,1 \text{ см}^3/\text{Г}$.

Дано

$$K = 2,32 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{Г}$$

$$\alpha = 0,5$$

Розв'язання

Для розрахунків використовуємо рівняння (38):

$$3,1 = 2,32 \cdot 10^{-2} M^{0,5}$$

$$[\eta] = 3,1 \text{ см}^3/\text{Г}$$

$$M^{0,5} = \frac{3,1 \cdot 10^{-2}}{2,32} = 1,336 \cdot 10^2 = 133,6, \text{ тобто } M^{0,5} = 133,6$$

$M_{\text{міоглобіну}} - ?$

Зводимо обидві частини у квадрат і отримуємо відносну молекулярну масу:

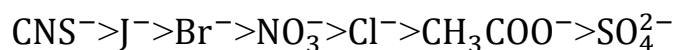
$$M = (133,6)^2 = 17849$$

Відповідь: 17849

Задача 4. У 4 пробірки з 1М розчинами CH_3COOK , KCNS , K_2SO_4 і KCl помістили по 0,5г полярного полімеру. В якому з розчинів електроліту набування полімеру максимальне, в якому – мінімальне і чому ?

Розв'язання:

Дія іонів електролітів на набування ВМС пов'язане з їх здатністю до гідратації. За здатністю зменшувати набування аніони розташовуються в ряд (при одному й тому ж катіоні):



Оскільки, іони CNS^- посилюють набування, а іони SO_4^{2-} гальмують, то у розчині KCNS набування максимальне, а у розчині K_2SO_4 - мінімальне.

Задача 5. Ізоелектрична точка пепсину шлункового соку знаходиться при рН 2,0. Який буде знак заряду макромолекули ферменту при поміщенні його в фужерний розчин з рН 8,5.

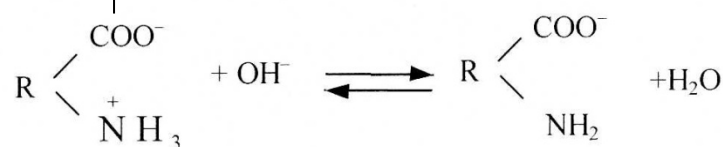
Дано

$$\text{ІЕТ} = 2,0$$

$$\text{рН} = 8,5$$

Розв'язання

При поміщенні пепсину у розчин з рН середовища більшої ІЕТ пригнічується дисоціація аміногруп і Знак заряду пепсину? макромолекули ферменту набувають негативний заряд:

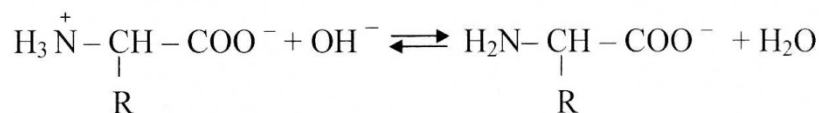


Задача 6. Желатина поміщена у буферний розчин з рН = 3. Визначте знак заряду часток желатини, якщо ізоелектрична точка білка дорівнює 4,7.

Дано	Розв'язання
ІЕТ = 4,7 рН = 3	При поміщенні желатини у розчин з рН середовища, меншої ІЕТ, пригнічується дисоціація
Знак заряду желатини?	карбоксильних груп і часточки желатини набувають позитивний заряд:
	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \diagup \\ \text{R} < \\ \diagdown \\ \text{N}^+ \text{H}_3 \end{array} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{R} < \\ \diagdown \\ \text{N}^+ \text{H}_3 \end{array} $

Задача 7. Ізоелектрична точка білка альбуміну дорівнює 4,9. Білок поміщений у буферну суміш з концентрацією водневих іонів 10^{-6} моль/л. Визначте напрям руху часточок білку при електрофорезі.

Дано	Розв'язання
ІЕТ = 4,9 [H ⁺] = 10^{-6} моль/л	Якщо концентрація іонів водню 10^{-6} моль/л, то рН середовища дорівнює 6, так як рН = -lg[H ⁺].
Напрямок часточок?	Оскільки рН середовища > ІЕТ (6 > 4,9), то згідно з наступним рівнянням білок набуває негативний заряд і при електрофорезі переміщується до аноду:



Задача 8. Визначити константу швидкості набухання полімеру, якщо початкова маса зразка полімеру дорівнює 100г, а на момент часу 8 годин – 102 г. Максимальний ступінь набухання становить 0,3.

Розв'язання

$$\alpha = (m - m_0) / m_0 = m_0 \cdot \Delta / m_0 = (102 - 100) / 100 = 0,02$$

$$k = \frac{1}{l} \cdot \ln \frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha_1} \cdot \ln \frac{1}{\alpha_{max} - \alpha_1} = \frac{1}{0,3 - 0,028} \ln \frac{0,3}{0,3 - 0,028} = 0,008 \text{ час}^{-1} \text{ час}^{-1}$$

Задача 9. Білок плазми крові людини (альбумін) має молекулярну масу 69000. Розрахуйте осмотичний тиск розчину, який містить 2 мг цього білка в 100 мл, при 25°C. Константа дорівнює 0,51.

Розв'язання

$$c = 2 \text{ мг/мл} = 2 \text{ кг/м}^3; M = 69000 \text{ г/моль} = 69 \text{ кг/моль};$$

$$\pi = \frac{cRT}{M} + b c^2 = \frac{2 \cdot 8,31 \cdot 298}{69} + 0,51 \cdot 2^2 = 73,82 \text{ Па}$$

Задача 10. Константи рівняння Штаудінгера для синтетичного каучуку в хлороформі такі: $\alpha = 0,56$; $K = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^3$. Визначити, чому дорівнює характеристична в'язкість зразка, молекулярна маса якого 300000.

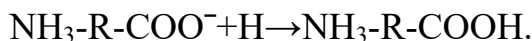
Розв'язання

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 3 \cdot 10^5 = 5,55 \text{ м}^3/\text{моль}$$

Задача 11. Визначити знак заряду часток. глобуліну ($pH_{IET} = 5,4$), який, знаходиться в буферному розчині з $pH = 3,2$.

Розв'язання

Так як pH буферного розчину менше ніж pH_{IET} частинки глобуліну мають позитивний заряд



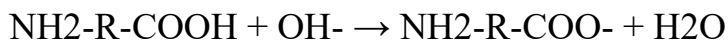
Задача 12. Ізoeлектрична точка (IET) міозину м'язів дорівнює 5. При яких значеннях pH : 2, 4, 5 або 7 електрофоретична рухливість буде найбільшою? З чим це пов'язано?

Розв'язання

При рН 2 і при рН 4 відбувається іонізація груп -NH_2 , причому, при рН 2 іонізація відбувається більшою мірою: $\text{NH}_2\text{-R-COOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_3^+\text{-R-COOH}$.

При рН 5 іонізація макромолекул відсутня, електрофоретична рухливість не спостерігається: $\text{NH}_2\text{-R-COOH} \leftrightarrow \text{NH}_3^+\text{-R-COOH}$.

При рН 7 відбувається іонізація груп -COOH :



Відповідь: найбільша електрофоретична рухливість міозину спостерігається при рН 2, оскільки між значенням ІЕТ і рН буферного розчину максимальна різниця. Це означає, що число іонізованих груп максимальне, частинка білка має найбільший позитивний заряд.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Під дією електролітів відбувається процес виділення ВМР із розчину, який має назву:

- A: висолювання;
- B: агрегація;
- C: седиментація;
- D: набрякання;
- E: коагуляція.

Захисні числа (у мг) деяких ВМР дорівнюють: желатина - 0,1; натрій казеїнат - 0,5; крохмаль - 35; декстрин - 20; сапонін - 40. З наведених ВМР найбільшу захисну дію має:

- A: желатина.
- B: крохмаль;
- C: натрій казеїнат;
- D: декстрин;
- E: сапонін.

В ізоелектричному стані білки характеризуються:

- A: найменшим ступенем набухання;
- B: здатністю до набухання;
- C: здатністю до обмеженого набухання;
- D: рН не впливає на ступінь набухання;
- E: найбільшим ступенем набухання.

Вказати заряд карбоксигемоглобіну ($pH_{\text{ІЕТ}} = 6,87$), якщо його помістили до буферного розчину з

- $pH = 7,21$:
- A: негативний;

- В: позитивний;
- С: визначити неможливо;
- Д: нейтральний;
- Е: дорівнює половині початкового значення.

Термодинамічна стійкість розчинів ВМР пояснюється:

- А: розміром частинок;
- В: гомогенністю;
- С: рівномірним розподілом частинок дисперсної фази у всьому об'ємі дисперсійного середовища;
- Д: гетерогенністю;
- Е: наявністю сольватної оболонки.

Основна відмінність гелів від драглів полягає у:

- А: кількості фаз системи.
- В: кількості компонентів системи:
- С: молекулярній масі молекул, які утворюють дисперсну фазу:
- Д: кількості ступенів свободи системи:
- Е: величині ізоелектричної точки;

Коацервація- це:

- А: довільне розшарування концентрованого розчину ВМР на дві фази, які не змішуються;
- В: втрата термодинамічної стійкості;
- С: довільна зміна в'язкості розчину полімеру;
- Д: старіння розчину ВМР:
- Е: збільшення об'єму полімеру в результаті обмеженого набухання.

Якому стану білка відповідає ізоелектрична точка:

- А: $\text{NH}_3^+ - \text{R} - \text{COO}^-$;

B: $\text{NH}_3^+—\text{R}—\text{COOH}$;

C: $\text{NH}_3^+—\text{R}—\text{COO}^-$;

D: $\text{NH}_2—\text{R}—\text{COO}^-$;

E: $\text{NH}_2—\text{R}—\text{COOH}$.

Ізотермічний перехід зв'язано-дисперсної системи у вільно-дисперсну -
не:

A: тиксотропія;

B: висолювання;

C: гелеутворення;

D: агрегація;

E: коагуляція.

Указати типи набухання:

A: обмежене та необмежене;

B: зворотне та не зворотне;

C: гомогенне та гетерогенне;

D: зовнішнє та внутрішнє;

E: масове та об'ємне.

Розчини білків - це:

A: розчини поліелектролітів;

B: розчини поліамфолітів;

C: колоїдно-дисперсні системи;

D: розчини неелектролітів;

E: розчини слабких електролітів.

В ІЕТ білкова молекула:

A: не переміщується в постійному електричному полі.

B: переміщується до аноду;

C: переміщується від катода до аноду;

D: переміщується до катода;

E: переміщується від аноду до катода;

Тиск набухання - це:

A: зовнішній тиск, прикладання якого змогло би зупинити збільшення об'єму набухлого полімеру;

B: внутрішній тиск набухання полімеру;

C: загальний тиск у системі полімер-розчинник;

D: зовнішній тиск, прикладання якого змогло би зупинити зменшення об'єму набухлого полімеру;

E: тиск, який виникає при набуханні полімеру.

Процес драглювання розчинів ВМР супроводжується:

A: виникненням зв'язків між макромолекулами;

B: утворенням осаду твердої фази;

C: збільшенням агрегативної стійкості;

D: тиксотропним переходом;

E: довільним виділенням дисперсної фази.

При електрофоретичному розділенні суміші трьох білків (A, B, C) при $pH = 7,4$ найбільша рухомість була зафіксована у білка, який перемістився до аноду. Білок B не залишив зону нанесення, а білок C перемістився до катода. Білки A, B, C можна розмістити в порядку зростання їх ІЕТ у такій послідовності:

A: C, B, A;

B: C, A, B;

C: A, C, B;

D: B, C, A;

E: A, B, C.

Гелеутворення- це:

A: перехід ліофобних дисперсних систем до в'язкодисперсного стану;

B: процес відділення дисперсної фази від дисперсійного середовища у високомолекулярних речовинах;

C: зміна структури високомолекулярних речовин внаслідок набухання;

D: перехід ліофільних золів до в'язкодисперсного стану;

E: перехід ліофобних дисперсних систем до нетекучої еластичної форми під дією розчинів електролітів.

ІЕТ білка дорівнює 4,7. Указати рН, при якому макройон рухається до катода:

A: 3,5;

B: 7,5;

C: 5,1;

D: 9,9;

E: 4,7.

Синтетичні високомолекулярні речовини контактних лінз набухають у вологому середовищі очей. При цьому матеріал лінз містить певну кількість води, яка необхідна для надання певних оптичних властивостей. Це явище:

A: обмеженого набухання;

B: зовнішнього набухання;

C: синтетичного набухання;

D: необмеженого набухання;

E: адгезійного набухання.

Каучук - це:

A: еластичний ксерогель;

B: ліогель;

C: молекулярний розчин;

D: золь;

E: крихкий ксерогель.

Вікове збільшення крихкості кісткової тканини пов'язано з процесом:

A: синерезису;

B: тиксотропії;

C: гелеутворення;

D: денатурації;

E: висолювання.

Якщо рН розчину менше рН ІЕТ білка, то в розчині:

A: превалюють катіонні форми амінокислот;

B: аніонна та катіонна форми знаходяться в стані рівноваги;

C: відбувається утворення окремих білкових агрегатів;

D: відбувається незворотне осадження білків;

E: превалюють аніонні форми амінокислот.

XIV. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ

Стрімкий розвиток хімії високомолекулярних сполук (ВМС) останнім часом сприяє їх широкому використанню в різних галузях промисловості. Особливий інтерес представляє застосування ВМС у фармації. У фармацевтичній практиці ВМС застосовуються в якості лікарських (білки, гормони, ферменти, полісахариди, рослинні слизу і т. ін.), та допоміжних речовин, таро - закупорювальних матеріалів. Допоміжні речовини широко використовуються в якості стабілізаторів, емульгаторів, формоутворювачів, солюбілізаторів для створення більш стійких дисперсних систем при виробництві різних лікарських форм: суспензій, емульсій, мазей, аерозолів і т. ін. Лікарські форми у вигляді драглів можна виготовити м'якими, щільними, навіть хрящуватими.

Введення в технологію нових ВМС дозволило створити нові лікарські форми: багатошарові таблетки тривалої дії, спансули (гранули, просочені розчином ВМС) мікрокапсули; очні лікарські плівки; дитячі лікарські форми і т. ін.

Розчини ВМС - стійкі системи, однак, за певних умов можливе порушення стійкості, що призводить до висолювання, коацервації, застигання. Тому для технолога дуже важливі знання про інтенсивність взаємодії між частинками дисперсної фази і дисперсійного середовища, так як це суттєво впливає на вибір способу приготування лікарського препарату.

У сучасній фармацевтичній практиці знаходять застосування лікарські речовини, які становлять собою захищені колоїди, які складаються з колоїдного компонента та високомолекулярної речовини.

З полімерів виготовляють інструментарій, предмети догляду за хворими, протези для заміни втрачених органів. З модифікованої целюлози, наприклад, виготовляють бинти і вату з кровоспинним властивостями.

В медичній практиці ВМС використовують як плазмозамінники, кровозамінники (розчини полівінілового спирту).

ВМС. КЛАСИФІКАЦІЯ. БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ

До недавнього часу розчини високомолекулярних сполук (ВМС) не зовсім правильно відносили до золів. Численні дослідження властивостей розчинів ВМС показали, що ці системи за багатьма властивостями відрізняються від золів і мають ряд специфічних особливостей.

За деякими ознаками розчини ВМС подібні з золями. Розмір часток у розчинах ВМС відповідає колоїдній ступеня дисперсності (10^{-6} - 10^{-7} см). Частинки цих розчинів, як і золів, затримуються напівпроникними перегородками при діалізі, мають порівняно невеликою швидкістю дифузії, здатні під впливом зовнішніх факторів коагулювати. Все це є підставою зараховувати такі розчини до золів. Проте дослідження В. А. Каргіна і С. М. Ліпатова показали, що розчини ВМС являють собою істинні розчини, що містять окремі макромолекули або макройони розчинених речовин. Відмінною особливістю розчинів ВМС (порівняно з золями) є здатність часток взаємодіяти з молекулами розчинника, тобто ліофільність. Розчини утворюються мимовільно шляхом необмеженого набрякання, переходить у звичайне розчинення.

Процес розчинення ВМС можна звернути, тобто після видалення розчинника, наприклад випаровуванням, можна знову отримати розчин додаванням нової порції розчинника до сухого залишку. Концентрація розчинів ВМС може досягає високих значень, що дозволяє визначити осмотичний тиск. На відміну від золів розчини ВМС, як і істинні розчини, при незмінних зовнішніх умовах як завгодно довго зберігають агрегативну стійкість. Отже, ці системи знаходяться в стійкій термодинамічній рівновазі, в той час як золі прагнуть перейти в більш стійкий стан з меншим запасом енергії шляхом збільшення часток. Розчини ВМС слід розглядати як проміжну ланку між золями та істинними розчинами низькомолекулярних речовин.

Високомолекулярні сполуки (ВМС) - це речовини, молекули яких складаються з великого числа хімічно пов'язаних атомів. Такі молекули називають макромолекулами. Їх молярні маси знаходяться в межах $10^4 < M < 10^6$ г/моль.

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.

Останнім часом велика кількість ВМС отримують синтетичним шляхом. Відомо два принципово розрізних методи синтезу ВМС - полімеризація і поліконденсація.

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 мономерні 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:



Поряд з синтетичними методами отримання ВМС з низькомолекулярних сполук становить інтерес отримання полімерів методом хімічних перетворень. Цей метод полягає в тому, що готове

високомолекулярна сполука вступає в різні хімічні реакції, за допомогою яких вводяться нові функціональні групи, або наявні функціональні групи перетворюються на інші, або відбуваються зшивання готових макромолекул або деструкція, що надає полімерам інші властивості.

Класифікація полімерів

За походженням:

1. Природні полімери, які синтезуються клітинами рослин та тварин: білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди, латекси.
2. Штучні полімери - продукти переробки природних полімерів: шовк, віскоза, каучуки.
3. Синтетичні полімери – отримані хімічним синтезом з мономерів: поліетилен, нейлон, капрон, лавсан, полівінілацетат.

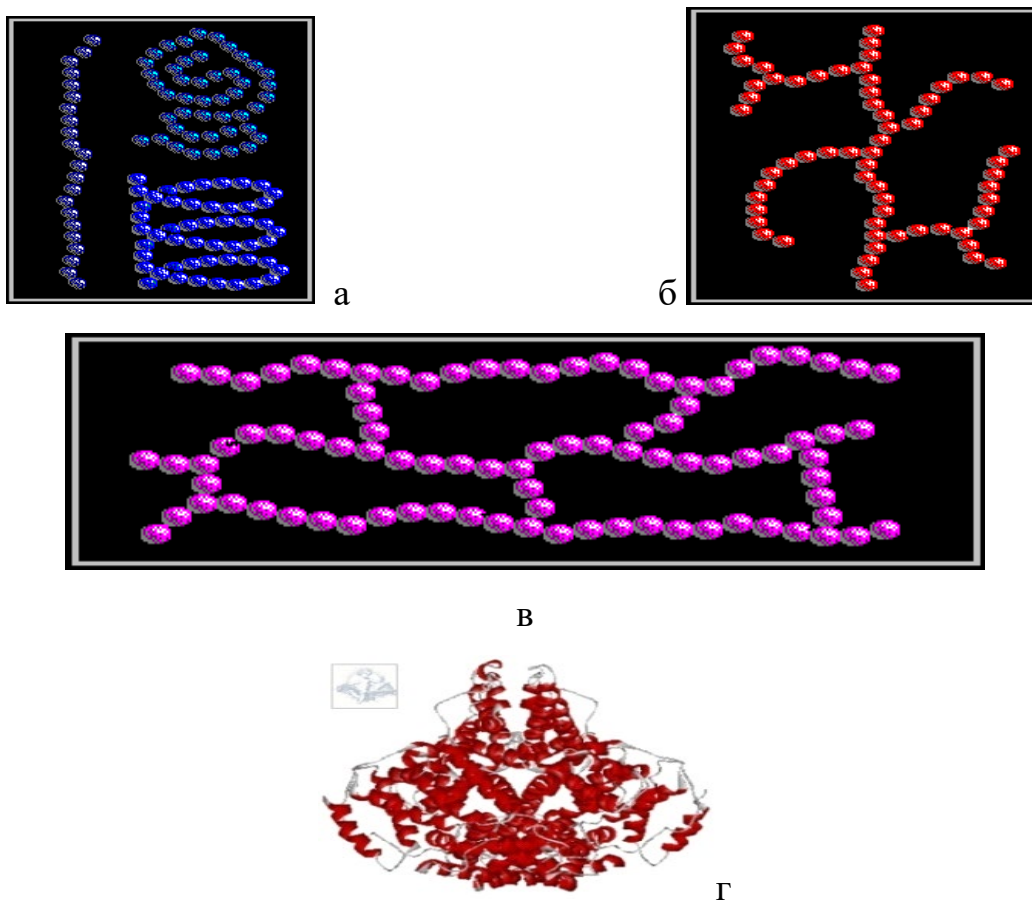
За будовою молекулярних ланцюгів розрізняють:

1. Лінійні полімери побудовані з довгих одновимірних елементів структури - окремих макромолекул або молекулярних блоків. До них відносяться натуральний каучук, желатин, целюлоза. Проте з усіх структур саме лінійної формою макромолекул визначаються типові властивості полімерів: каучукоподібну еластичність, здатність утворювати міцні плівки та нитки, набухати, давати при розчиненні в'язкі розчини. Ці властивості ланцюгових макромолекул і їх розчинів становлять найбільший інтерес (мал. 1).

Специфічні властивості полімерів обумовлені гнучкістю лінійних макромолекул. Найбільшою гнучкістю характеризуються ланцюга неполярних незаміщених вуглеводнів. Введення полярних заступників (-CONH-, -COOH-, -OH-, -Cl) підвищує жорсткість ланцюгів. Це пояснюється тим, що введення полярних груп посилює взаємодію ланок як всередині макромолекули (внутрішньомолекулярна взаємодія), так і між сусідніми молекулами (міжмолекулярної взаємодії).

2. Розгалужені полімери складаються з ланцюгів з бічними відгалуженнями. Це крохмаль (глікоген), амілопектин, дівініловий каучук та інші.

3. Просторові (сітчасті) полімери являють собою тривимірну сітку, яка утворюється при з'єднанні відрізків ланцюгів хімічними зв'язками (наприклад, фенолформальдегідні смоли). Просторові полімери, ланцюги яких зшиті короткими мостоподібними зв'язками, наприклад, атомами O або S, називаються зшитими (гума, ебоніт, деякі акрилові полімери). Полімери з просторовою структурою не здатні розчинятися.



Мал. 1 Форми макромолекул (а-лінійна; б-розгалужена; в-просторова; г-глобулярна) (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

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.

Структура полімерних ланцюгів істотно впливає на фізичні властивості полімерів. Так, лінійні макромолекули можуть щільно розташовуватися один біля одного, за рахунок чого міжмолекулярні взаємодії посилюється і полімери можуть утворювати кристалічну структуру. Це визначає їх високу щільність, теплостійкість та інші властивості. Розгалужені макромолекули складно пакуються в кристалічну решітку і тому фізичні властивості їх погіршуються. Сильно зшиті полімери неплавкі, нерозчинні у будь-яких розчинниках (але можуть обмежено набухати), не здатні до високоеластичних деформацій. Навіть біологічна активність одного і того ж полімеру різна в залежності від структури ланцюга макромолекули.

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 – COOH ; $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{PO}_3\text{H}_2$ - 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 та 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 елемента, як наприклад в молекулі поліетилену ($\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2$), так і між атомами різних елементів, як наприклад, в капролактамі $[\text{NH--}(\text{CH}_2)_6\text{--CO}]_n\text{--}$, в якому зв'язки --C--C-- чергуються зі зв'язками --C--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;

- фосфородіефірний зв'язок (--O--P--O--) в нуклеїнових кислотах забезпечує формування первинної структури ДНК та РНК.

- глікозидний зв'язок (-C-O-) в полісахаридах, який забезпечує утворення ланцюгів крохмалю, целюлози, гепарину та інших складних вуглеводів.

- поліпренільний зв'язок (=C-C=) 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 (-C=O · · · 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) 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 (COO-) іншого ланцюга. Утворення іонних зв'язків визначається рН середовища, яке впливає на ступінь іонізації 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.

Специфічні властивості полімерів зумовлені головним чином двома особливостями: 1) існуванням двох типів зв'язків - хімічних і міжмолекулярних, що утримують макромолекулярні ланцюга один біля одного, 2) гнучкістю ланцюгів, пов'язаної з внутрішнім обертанням ланок. В результаті чого макромолекула може змінювати просторову форму шляхом переходу з однієї конформації до іншої. В результаті конформаційних змін макромолекули можуть або згортатися, утворюючи глобули і клубки або випрямлятися і укладатися в орієнтовані структури - пачки. Найбільш вірогідною конформацією молекули ВМС є клубок, або глобула. Гнучкість ланцюгів полімерів залежить від хімічної будови ланцюга, природи замісників, їх числа і розподілу за довжиною ланцюга, числа ланок у ланцюзі.

ТЕРМОДИНАМІКА РОЗЧИНЕННЯ ВМС

Розчинення ВМС прийнято розглядати як процес змішання двох рідин. Аналогія між розчиненням високомолекулярної речовини і змішанням двох рідин не є формальною, а відповідає самому явищу. Так, обмежене набухання високомолекулярної речовини відповідає процесу обмеженого змішання, а необмежене набухання, що переходить у розчинення, - процесу необмеженого змішання.

Мимовільне розчинення ВМС при постійному тиску повинно супроводжуватися зменшенням ізобарно-ізотермічного потенціалу (вільної енергії при постійному тиску). Згідно з другим законом термодинаміки зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу системи складає: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

З цього ясно, що для того щоб відбулося розчинення полімеру, ΔG повинне мати негативне значення.

Зміна ентальпії при розчиненні (або внутрішньої енергії) дорівнює інтегральній теплоті розчинення з протилежним знаком. При розчиненні полярних полімерів в полярних розчинників $\Delta H < 0$. Позитивний тепловий

ефект при розчиненні пояснюється тим, що теплота сольватації макромолекул більше теплоти власне розчинення, а як відомо, загальний тепловий ефект розчинення дорівнює алгебраїчній сумі теплових ефектів сольватації і власне розчинення.

Ентропія змішання завжди позитивна ($\Delta S > 0$). Ентропія змішування ВМС з розчинником, розрахована на масову частку речовини, лежить між значеннями ентропії розчинення низькомолекулярних речовин і типових колоїдних систем. Тому роль ентропійного фактора при розчиненні ВМС менше, ніж при розчиненні низькомолекулярних речовин, а ентальпійного фактор (сольватація) має відносно велике значення.

Розчини полімерів термодинамічно стійкі і при відповідних умовах можуть зберігатися досить довго. Колоїдні розчини, навпаки, термодинамічно нестійкі. Розчинення полімерів не вимагає присутності в системі стабілізатора. Ліофобні ж золі не можуть бути отримані без спеціального стабілізатора, що додає системі агрегативну стійкість.

Це все відноситься до розведених розчинів ВМС. У концентрованих розчинах макромолекули можуть взаємодіяти і утворювати так звані асоціати. Зі збільшенням концентрації її розчинів ВМС або зі зниженням їх температури розмір і тривалість існування асоціатів збільшуються. Це може призвести до того, що асоціати можна буде розглядати як нову фазу.

На освіту дисперсій впливає і розчинник. У розчинниках, полярність яких відповідає полярності ВМС, відбувається справжнє розчинення з утворенням молекулярних розчинів (агар-агар та желатин у воді або каучук в неполярному розчиннику). При невідповідності полярності розчинника і ВМС утворюються золі або дисперсії. Так, наприклад, можна отримати золь желатину в спирті, золі нітроцелюлози у воді, каучуку у воді (латекси) та ін.

ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ВМС

Розчини ВМС, як і розчини низькомолекулярних сполук (НМС), є гомогенними, термодинамічно рівноважними і агрегативно стійкими системами. Це істинні розчини.

Однак властивості розчинів ВМС відрізняються від властивостей розчинів НМС (таблиця 1). Відмінності полягають у тому, що розчини ВМС володіють малою швидкістю дифузії, малим осмотичним тиском, значною в'язкістю, ніж відповідні їм по концентрації розчини НМС. Розчини ВМС мають також властивості не притаманні розчинам НМС: світлорозсіяння, тиксотропія.

Таблиця 1

Характеристики та властивості різних дисперсних систем

Характеристики та властивості	Розчини істинні	
	НМС	ВМС
1. Дисперсологічна характеристика	Гомогенна система	
1.1. Дисперсійна середа	рідка	Рідка
1.2. Дисперсна фаза	Молекули, іони	Макромолекули
1.3. Поверхня розділу фаз	Немає	Немає
1.4. Розмір часток дисперсної фази, нм	До 1 (До 10^{-9} М)	1-100 (10^{-9} - 10^{-7} м)
2. Стійкість		
2.1. Агрегативна	Стійкі	Стійкі
2.2. Термодинамічна	Стійкі	Стійкі
3. Фізичні властивості		
3.1. Дифузія	Добре виражена	Слабко виражена
3.2. Діаліз	Відбувається	Не відбувається
3.3. Осмотичний тиск	Висока	Низька
3.4. Броунівський рух	Є	Є
3.5. Конус Тіндаля	Немає	Немає

3.6. В'язкість	Низька	Відносно висока
3.7. Можливість ультрафільтрації (діаметр пор фільтра менше 1 нм)	Є	Немає
3.8. Можливість фільтрації через паперовий фільтр	Є	Є для нев'язких розчинів
3.9. Можливі явища під дією електролітів, спирту, сиропів, гліцерину	Зміна розчинності	Висолювання (дегідратація)

З термодинамічної точки зору розчинення полімеру, як будь-який мимовільний процес, повинен протікати із зменшенням вільної енергії системи ($\Delta G < 0$).

Оскільки $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, то зменшення вільної енергії сприяють наступні дві умови: $\Delta H < 0$ (зменшення ентальпійного фактору) та $\Delta S > 0$ (збільшення ентропійного фактору). Розчинення полярного полімеру в полярному розчиннику (неполярного - у неполярному) найчастіше супроводжується зменшенням внутрішньої енергії системи, так як розчинення йде з виділенням теплоти ($\Delta H < 0$) внаслідок гідратації (сольватації) макромолекул полімеру.

Ентропія розчинення високомолекулярних речовин завжди в багато разів вище ентропії розчинення низькомолекулярних речовин. Це пояснюється характерними особливостями хімічної будови макромолекул полімерів. Довгі гнучкі макромолекули можуть приймати в розчині безліч конформацій, які мало різняться між собою по внутрішній енергії. Відомо, що стан системи, якого можна домогтися більшим числом мікростанів, має більшу термодинамічну ймовірність W , отже, характеризується відповідно до рівняння: $S = k \ln W$ більшою ентропією. Оскільки в розчині число можливих конформацій гнучких макромолекул набагато більше, ніж у твердому полімері, то розчинення полімеру супроводжується значним збільшенням ентропії.

Ентропійний фактор особливо важливий для неполярних полімерів з гнучкими молекулами (каучук, полівінілацетат). Для таких полімерів збільшення ентропії забезпечує дотримання умови $\Delta G < 0$ навіть при збільшенні ентальпійного фактора ($\Delta H > 0$). У макромолекулах полярних ВМС, зазвичай володіють жорсткими ланцюгами (полівініловий спирт, білки), число можливих конформацій в розчині зменшується, внаслідок чого для цих полімерів зростає значення ентальпійного фактора, тобто гідратація макромолекул.

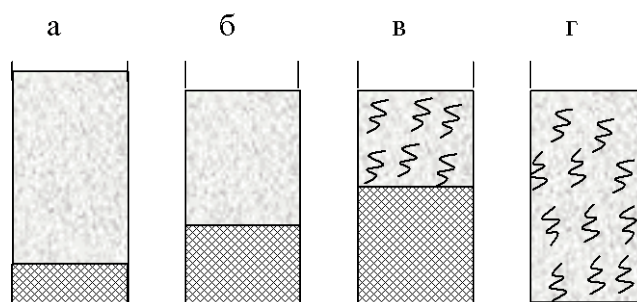
З вище сказаного випливає, що освіта розчинів ВМС супроводжується зменшенням вільної енергії Гіббса. Отже, процес розчинення в даному випадку йде мимовільно і утворений розчин буде термодинамічно стійкий.

Процес розчинення ВМС протікає мимовільно, але протягом тривалого часу, і йому часто передують набухання полімеру в розчиннику. Полімери, макромолекули яких мають симетричну форму, можуть переходити в розчин, заздалегідь не набухаючи. Наприклад, гемоглобін, печінковий крохмаль - глікоген при розчиненні майже не набухають, а розчини цих речовин не володіють високою в'язкістю навіть при порівняно великих концентраціях. У той час, як речовини з сильно асиметричними витягнутими молекулами при розчиненні дуже сильно набухають (желатин, целюлоза, натуральні і синтетичні каучуки).

Набрякання і розчинення полімерів

Набрякання - це збільшення маси і об'єму полімеру за рахунок проникнення молекул розчинника в просторову структуру ВМС. Причиною набрякання є велика різниця в розмірах молекул розчиняється речовини і розчинника і, як наслідок цього, велика відмінність в швидкостях їх дифузії. Тому при набуханні спочатку відбувається практично одностороння дифузія молекул розчинника в просторову сітку полімеру, що має ту ж природу, що і осмос розчинника в осмотичну клітинку через пори напівпроникною мембрани. Обидва процеси викликаються прагненням системи до

вирівнювання концентрацій компонентів. Механізм набухання зводиться до проникнення молекул розчинника в найближчі шари полімеру і сольватації відповідних ділянок полімерного ланцюга. У результаті цього макромолекули « розрихлюються », що полегшує подальше проникнення молекул розчинника і збільшення маси і об'єму полімеру . Розрізняють два види набрякання: необмежену, що закінчується повним розчиненням ВМС (наприклад, набрякання желатини у воді, каучуку у бензолі, нітроцелюлози в ацетоні) і обмежене, що приводить до утворення набряклого полімеру - драглі (наприклад, набрякання целюлози у воді , желатину у холодній воді, вулканізованого каучуку у бензолі). Драглі являють собою просторову сітку, що складається з пов'язаних між собою макромолекул полімеру та заповнену молекулами розчинника. Ступінь обмеженості процесу набухання і можливість самовільного розчинення визначаються співвідношенням енергії зв'язку в решітці полімеру і енергії сольватації полімерного ланцюга з урахуванням ентропійного фактора. Весь процес набухання і розчинення ВМС можна умовно розділити на ряд стадій (мал. 2).



Мал. 2. Послідовні стадії (а - г) розчинення ВМС у низькомолекулярній рідині (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

На початковій стадії (мал. 2а) система складається з двох компонентів: полімеру і низькомолекулярної рідини. Перехід а→б характеризується інтенсивним проникненням молекул низькомолекулярної рідини в структуру полімеру і сольватацією полімерного ланцюга , що супроводжується

виділенням теплоти ($\Delta H < 0$). Зміна ентропії у порівнянні з ентальпійного фактором незначно. При цьому обсяг полімеру зростає, але загальний об'єм системи полімер-розчинник зменшується. Це явище називається контракцією, а виділення теплоти говорить про фізико-хімічної природі процесу.

Перехід б→в являє собою початковий етап розподілу макромолекул полімеру по всьому об'єму розчинника і характеризується зростанням ентропії системи внаслідок зростання числа можливих конформацій. Ентальпія системи якщо і змінюється, то незначно. На даному етапі відбувається зазвичай основне збільшення обсягу і маси полімеру. Це результат подальшого проникнення молекул розчинника в полімерну сітку, її розпушення і пов'язане з цим часткове звільнення макромолекул. Окремі макромолекули починають відриватися один від одного і переходити в шар низькомолекулярної рідини. Обмежене набрякання закінчується на стадії б або в утворенням драглів. Подальший розвиток процесу - необмежене набрякання - призводить до розчинення полімеру, тобто утворенню розчину ВМС (мал.1г).

Перехід в→г відбувається в результаті сил дифузії і характеризується значним збільшенням ентропії системи. При цьому макромолекули ВМС рівномірно розподіляються по всьому об'єму низькомолекулярного розчинника, утворюючи справжній розчин. Так як розчинення полімерів головним чином обумовлено зростанням ентропії, то і стійкість розчинів ВМС пояснюється в основному ентропійним фактором. Набрякання і, отже, розчинення ВМС залежать від природи розчинника і полімеру, будови макромолекул полімеру, температури, присутності електролітів, а також від рН середовища (для поліелектролітів).

Процеси набрякання і розчинення ВМС є селективними процесами. Іншими словами для утворення розчину ВМС необхідно його спорідненість з розчинником (ліофільність). Неполлярні полімери добре набухають (розчиняються) в неполярних розчинниках (каучук в бензолі або бензині) і не набухають у полярних. Полярні полімери краще набухають (розчиняються) в полярних

рідинах (білок у воді) і не набухають у неполярних. Зважаючи спорідненості полімеру з розчинником, при набряканні і розчиненні велика частина розчинника "пов'язується" в сольватні (гідратні) оболонки. Особливо це характерно для полярних макромолекул у водному середовищі. І оскільки макромолекули володіють великою поверхнею, то для необмеженого набрякання (розчинення) навіть у ліофільної системі потрібна достатня кількість рідини. Інакше процес набрякання може зупинитися на стадії обмеженого набрякання, тобто освіти холодцю. Істотну роль у набуханні грає будова макромолекул полімеру. Наприклад, полімери з довгими жорсткими ланцюгами і великою кількістю полярних груп добре набрякають, але не розчиняються навіть у відповідному розчиннику (целюлоза у воді). Якщо полімер розчиняється в рідині не досить добре, то також утворюються драгли.

Температура на ці процеси впливає відповідно до принципу Ле Шательє. Оскільки набухання супроводжується виділенням теплоти на першому етапі, то з підвищенням температури ступінь набрякання, а так само розчинність полімеру, зменшуються. На другій стадії набрякання може стати ендотермічним процесом. Отже, в цьому випадку набрякання із зростанням температури збільшується. Наприклад, якщо в холодній воді желатину набухає обмежено, то з підвищенням температури - необмежена, тобто розчиняється. При охолодженні отриманого розчину знову утворюється холодець. Проте швидкість набухання (розчинення) полімерів з збільшенням температури зростає через збільшення швидкості дифузії.

Кількісною мірою набрякання є ступінь набухання α , яка може мати об'ємний або масовий вираз:

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

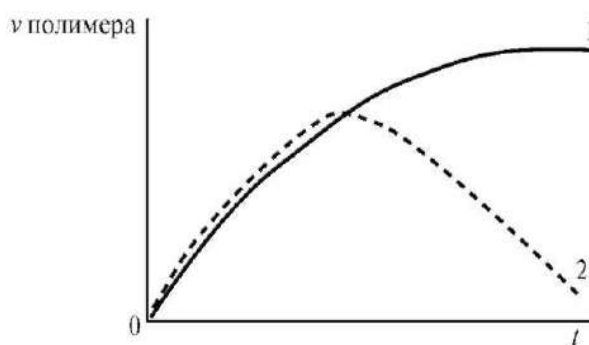
$$\text{або} \quad \alpha = (m - m_0) / m_0,$$

де:

α - ступінь набухання;

V_0 і V , m_0 і m - відповідно обсяги і маси вихідного полімеру і того, який набухає.

Набрякання може бути обмеженим і необмеженим (мал. 3). У першому випадку α досягає постійної граничної величини (наприклад, набухання желатину у воді при кімнатній температурі), у другому - значення m і α проходять через максимум, після якого полімер поступово розчиняється (наприклад, желатин у гарячій воді). У цьому випадку набухання є початковою стадією розчинення.



Мал. 3 Криві обмеженого (1) і необмеженого (2) набрякання (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

Процес набухання включає дві стадії. На першій стадії відбувається виділення теплоти набухання, і спостерігається контракція системи, при цьому « α » не досягає високих значень. Друга стадія майже не супроводжується контракції і виділенням теплоти, але характеризується збільшенням « α » та обсягу набухає полімеру.

На першій стадії відбувається специфічне взаємодія ВМС і низькомолекулярного розчинника з виділенням теплоти ($\Delta H < 0$), а $\Delta S \approx 0$ або навіть $\Delta S < 0$ (у тих випадках, коли сольватація призводить до збільшення жорсткості ланцюга полімеру). Однак $|\Delta H| > |T \Delta S|$ і $\Delta G < 0$. Процес набухання на першій стадії визначається ентальпійного (енергетичним ефектом). На другій стадії теплота майже або зовсім не виділяється ($\Delta H \approx 0$), але зате зростає ентропія, оскільки розпушення сітки і пов'язане з ним

часткове звільнення макромолекул збільшує число їх конформацій: $T\Delta S > 0$ і $T\Delta S < 0$. Таким чином, друга стадія набрякання обумовлена збільшенням ентропійного ефекту.

Обмежене набухання зазвичай закінчується на другій стадії. Необмежене набрякання приводить до розчинення полімеру.

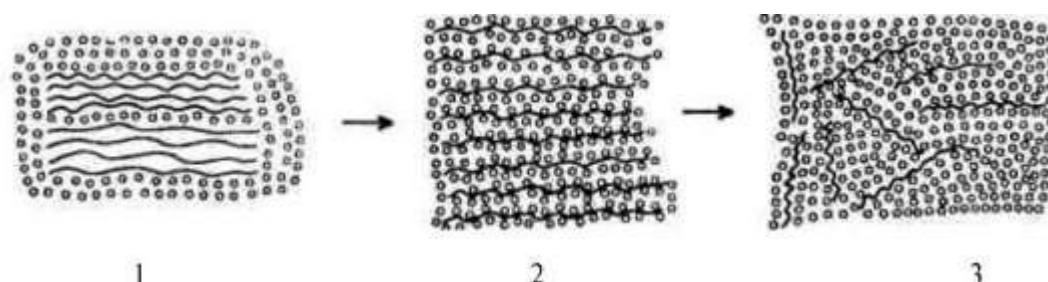
Одним з факторів, що впливає на процес набрякання і розчинення полімерів, є ступінь полярності ланок полімеру і молекул розчинника. Якщо полярності ланок ланцюга і молекул розчинника близькі між собою, то набрякання і розчинення таких полімерів відбувається відносно легко.

Другим чинником, що сприяє цим процесам, є гнучкість ланцюгів полімеру, так як процес розчинення пов'язаний з відділенням кіл один від одного і дифузією їх в розчиннику.

Обмеженість або необмеженість набухання визначаються співвідношенням енергій зв'язків у полімері з енергією сольватації і ентропійним фактором. У лінійних і розгалужених полімерах молекули пов'язані ван-дер-ваальсовими силами, енергія цих зв'язків невелика, тому енергія сольватації і ентропійний чинник вже при кімнатній температурі перевищують їх. За таких умов набрякання йде необмежено. Якщо між ланцюгами полімеру є хімічні зв'язки, то для їх розриву недостатньо буває енергії сольватації і ентропійного фактору. Набрякання протікає обмежено, і полімер перетворюється у студень. Необхідно відзначити, що студень можна отримати і конденсацією макромолекул з розчину ВМС.

В основі процесу набрякання лежить сольватація макромолекулярних ланцюгів. Про сольватаційний механізм набрякання свідчать виділення теплоти набухання і контракція. У той час як при набуханні обсяг полімеру завжди збільшується, об'єм всієї системи (полімер + розчинник) зазвичай зменшується. Це особливо видно при набуханні полярних полімерів в полярних розчинниках. Причиною контракції є упорядкована орієнтація молекул розчинника в сольватних шарах. Набрякання, як і сольватація, специфічно, так як полімер набрякає в розчиннику, відповідному його

природі. У процесі набрякання відбувається одностороння дифузія молекул розчинника в полімер (мал. 4). Це пояснюється тим, що великі макромолекули, пов'язані в надмолекулярних структури, практично не можуть переходити в розчинник, а малі і добре дифундуючі молекули розчинника легко проникають в полімер, збільшуючи його об'єм. При набряканні окремі молекул і надмолекулярних структур сольватуються, міжмолекулярні взаємодії значно слабшають, внаслідок чого стає можливою дифузія макромолекул в розчинник.



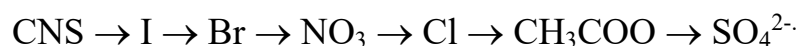
Мал. 4. Взаємодія розчинника з полімером: 1 - міжструктурні набрякання; 2 - внутрішньоструктурне набрякання; 3 – розчинення (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

Певне значення в процесах набрякання і розчинення ВМС має молярна маса полімеру, оскільки з подовженням ланцюгів енергія взаємодії між ними зростає і для відділення їх одного від одного потрібно більше енергії. Чим вище молярна маса полімеру, тим важче він розчиняється.

Ступінь набухання полімеру і його здатність до розчинення залежать від гнучкості полімерних ланцюгів. Так, волокна незрілого колагену (в якому ще не встановили поперечні ковалентні «зшивання») досить добре набухають і можуть переходити в розчин, тоді як волокна зрілого колагену нерозчинні.

Експериментально встановлено, що на набухання біополімерів аніони роблять більший вплив, ніж катіони. Причому одні аніони посилюють набрякання, а інші послаблюють. Оскільки аніони гідратуються більше, ніж катіони, то останні впливають на набухання цих полімерів несуттєво. Аніони

за ступенем впливу на набухання білків розташовуються в ліотропний ряд (ряд Гоффмейстера):



Аніони, розташовані до хлорид-іона, посилюють набухання у спадному порядку. Хлорид займає близьке до нейтрального положення, а наступні аніони зменшують набухання. Іони CNS-посилюють набухання внаслідок того, що слабо гідратуючись, вони добре адсорбуються на макромолекулах ВМС. А SO_4^{2-} іони процес набрякання гальмують, так як сульфат - іони сильніше всіх аніонів цього ряду гідратуються, зменшуючи цим кількість "вільної" (не пов'язаної в гідратні оболонки) води. У досить кислому середовищі всі аніони зменшують набрякання.

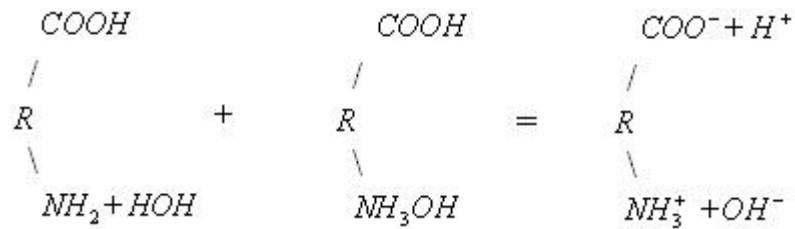
Вплив концентрації водневих іонів і солей на набухання знайшло велике практичне застосування, наприклад під час дублення шкір, у варінні целюлози та ін.

На швидкість набрякання впливає ступінь подрібнення ВМС. При подрібненні збільшується загальна поверхня речовини, завдяки чому прискорюється проникнення низькомолекулярної рідини всередину ВМС.

Вплив віку: чим свіже (молодше) ВМС, тим більше ступінь і швидкість набрякання.

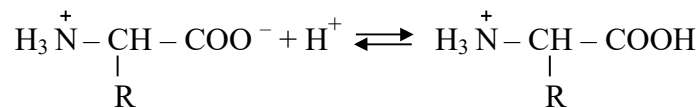
На інтенсивність процесу набрякання окрім температури, тиску, присутності електролітів, впливає також і величина рН середовища. Вплив рН середовища на набрякання добре вивчений для білків. Молекула білка має електричний заряд, обумовлений майже виключно дисоціацією йоногенних груп $-\text{COOH}$ і $-\text{NH}_2$. Ці групи належать кінцевим амінокислотам, тобто знаходяться на кінцях поліпептидних ланцюжків, а також дікарбонових і діамінової амінокислотам, розташованим в середині ланцюжка.

Схематично дисоціацію цих груп білка, враховуючи гідратацію аміногруп, можна представити так:

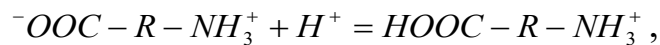


Заряд білкової молекули в нейтральному середовищі визначається співвідношенням кількості вільних груп $-\text{COOH}$ і $-\text{NH}_2$ та ступенем їх дисоціації. Чим більше карбоксильних груп, тим вище негативний заряд, і білок буде проявляти властивості слабкої кислоти. Переважання аміногруп повідомляє білку основні властивості і позитивний заряд.

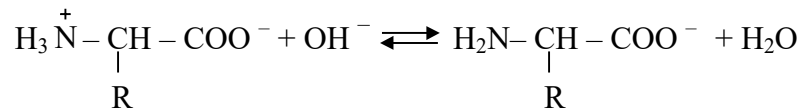
У кислому середовищі білок заряджається позитивно:



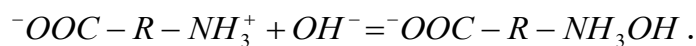
або



а в лужному середовищі - негативно:



або



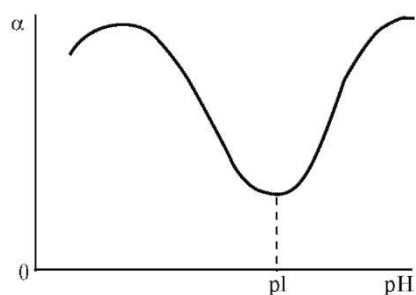
Таким чином, заряд білка залежить від реакції середовища, а також від співвідношення кількості його карбоксильних і аміногруп і їх ступенів дисоціації.

Значення рН, при якому білок знаходиться в ізоелектричному стані, тобто в стані, при якому число різнойменних зарядів у білкової частці однаково і її загальний заряд дорівнює нулю, називається ізоелектричної точкою даного білка.

Більшість природних білків містить значну кількість (25-30%) дикарбонових амінокислот (глутамінової та аспарагінової) і, отже, відносяться до кислих білків. Існує і відносно невелика група основних білків

з перевагою аміногруп за рахунок підвищеного (до 80%) вмісту діамінової кислот (лізину, цитруліна). ІЕТ кислих білків лежить в слабкислою (рН = 4,6 - 4,8), основних у слаболужною середовищі (рН = 8,5 - 8,6). ІЕТ пепсину шлункового соку спостерігається при рН = 2,0, меланоцитів (гормону гіпофіза свині) - при рН = 11,0.

В ІЕТ гнучка макромолекула згортається в щільний клубок у силу тяжіння різнойменних зарядів. У лужному середовищі пригнічена дисоціація аміногруп і молекула білка набуває негативний заряд; в кислому - позитивний. У результаті того, що по довжині макромолекули з'являються однойменно заряджені групи, молекула розпрямляється, і щільність молекулярного білка зменшується як в кислому, так і в лужному середовищі. Але в надлишку через високу концентрацію іонів і зменшення ступеня дисоціації білка макромолекули знову будуть згортатися в більш щільний клубок (мал. 5).



Мал. 5. Залежність ступеня набухання білка від рН середовища (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

Зі зміною форми макромолекул пов'язана зміна в'язкості розчинів, так як молекули в розгорнутому стані чинять найбільший опір потоку і надають розчинів високу в'язкість. А найбільш щільні молекулярні клубки відповідають найменшою в'язкості розчинів. З малюнка 5, на якому представлена залежність відносної в'язкості розчину желатину від рН, видно, що найменша в'язкість спостерігається при рН = 4,7. З віддаленням від ІЕТ в обидві сторони в'язкість розчину зростає, так як макромолекули

розпрямляються. Однак при високій кислотності і лужності в'язкість знову починає падати, оскільки молекули знову згортаються в клубок.

В ізoeлектричній точці набрякання мінімальне, оскільки ступінь гідратації йоногенних груп найменша. Зміна рН в кислу або лужну ділянку відносно ізoeлектричної точки призводить до зростання ступеня набрякання. Це пояснюється тим, що поява електричного заряду посилює ступінь гідратації макромолекул, а також збільшує силу електростатичного відштовхування між ними.

У ізoeлектричному стані властивості розчинів білків різко змінюються, при цьому вони мають, наприклад, найменшу в'язкість, погану розчинність, що пов'язано із зміною форми макромолекул. При значенні рН, близькому до ізoeлектричної точки, різнойменно заряджені групи $-\text{NH}_3^+$ і $-\text{COO}^-$ притягуються один до одного і нитка закручується в спіраль. При зсуві рН середовища від ізoeлектричної точки однойменно заряджені групи відштовхуються і ланцюг випрямляється. Молекули ВМС в розгорнутому стані надають розчинів більш високу в'язкість, ніж молекули ВМС, згорнуті в спіраль або клубок.

Виникнення електричного заряду в стані, відмінному від ізoeлектричного, обумовлює електрофоретична рухливість білків. Напрямок руху макромолекул білків в електричному полі (до катода або анода) залежить від значення рН. Білки, як і всі амфоліти, мають певну величину ізoeлектричної точки. У таблиці 2 наведені значення ізoeлектричних точок деяких найбільш поширених білків.

Таблиця 2

Ізoeлектрична точка деяких білків

Білок	ІЕТ
Пепсин шлункового соку	2,00
Казеїн молока	4,60
Яечний альбумін	4,71

γ-глобулін крові	6,40
Фібріноген крові	5,40
Гемоглобін	6,68
Хімотріпсин соку підшлункової залози	8,60
Рибонуклеаза	9,50
Цитохром С	10,70

Описані закономірності використовуються в електрофоретичному методі аналізу білків. За допомогою електрофорезу можна розділити на окремі фракції складні суміші білків.

Методи визначення ІЕТ

1. За електрофоретичної рухливості. Досліджуваний білок піддають електрофорезу в буферних розчинах з різним значенням рН. У буфері, рН якого збігається з ІЕТ даного білка, переміщення білка до електродів не буде.

2. За ступенем коагуляції. У пробірки наливають буферні розчини з різним значенням рН, потім туди вносять різні кількості досліджуваного білка і додають спирт. Найбільш виражене помутніння відбудеться в пробірці з буфером, рН якого відповідає ІЕТ.

3. За швидкістю желатинування. У пробірки наливають буферні суміші з різним значенням рН і додають концентрований розчин досліджуваного білка. Желатинування швидше за все відбудеться в розчині, рН якого найближче до ІЕТ.

4. За величиною набухання. Однакова кількість сухого білка насипають в ряд пробірок, туди ж наливають рівні об'єми буферних розчинів з різним значенням рН. Найменшим набухання білка опиниться в пробірці, де рН середовища буде найближче до ІЕТ.

Для висолювання або желатинування білків доцільно переводити їх у ізоелектричному стані. Цього можна досягти, помістивши білки в буферний розчин із значенням рН, рівним їх ІЕТ. В інших випадках, наприклад,

потрібно, щоб вони навпаки мали достатній заряд. Для цього білкову суміш поміщають в буферні розчини із значенням рН, що відрізняється від ІЕТ.

Набрякання полімерів супроводжується виникненням тиску, який має назву тиск набрякання ($5 \cdot 10^5 - 10 \cdot 10^5$ Па). Механізм його виникнення подібний до механізму виникнення осмотичного тиску.

Осмотичний тиск розчинів ВМС

Осмотичний тиск розчинів низькомолекулярних і високомолекулярних речовин визначається теоретично рівнянням Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм.}} = CRT,$$

Осмотичний тиск можна представити виразом і по іншому:

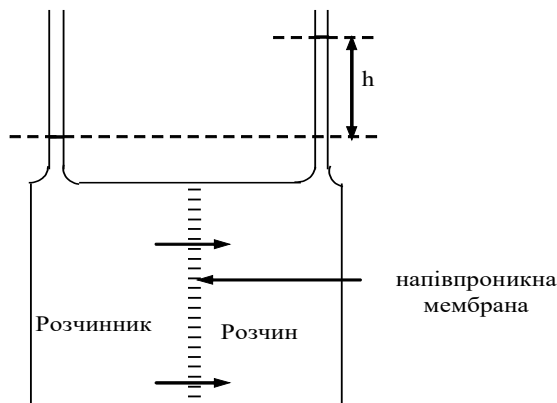
$$P_{\text{осм.}} = \frac{C}{M}RT,$$

де:

C - концентрація розчиненої речовини в г / л,

M - молярна маса розчиненої речовини.

Таким чином, перше рівняння можна використовувати для визначення молярних мас. Розглянемо систему, в якій розчин, що містить 20 г гемоглобіну в 1 л, поміщений у правий посудину, а чиста вода - в лівий, відділений від правого напівпроникною мембраною (мал. 6). Після досягнення рівноваги висота стовпа води в правому посудині на 7,78 см перевищує висоту в лівому посудині.



Мал. 6. Схема приладу для демонстрації осмотичного тиску (джерело - Каплашенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості розчинів

ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

З підвищенням концентрації ВМС (крім глобулярних полімерів) їх осмотичний тиск перестає підкорятися закону Вант-Гоффа і росте швидше (мал. 6). Причиною відхилень від закону Вант-Гоффа є відносна незалежність теплового руху окремих сегментів лінійних макромолекул ВМС. Кожна макромолекула веде себе як сукупність декількох молекул меншого розміру. Це і проявляється у збільшенні осмотичного тиску. Для розрахунку осмотичного тиску розчинів ВМС Галлер запропонував рівняння:

$$P_{\text{осм.}} = \frac{RT}{M} \cdot C + \beta C^2$$

де:

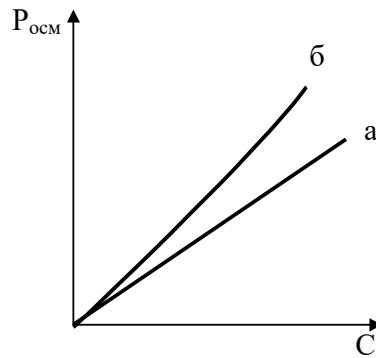
C - концентрація розчину ВМС, г/л;

M - молярна маса ВМС, г / моль;

β - коефіцієнт, що враховує гнучкість і форму макромолекули в розчині.

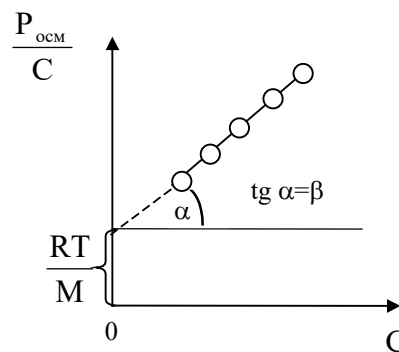
Коефіцієнт β залежить від природи розчинника і розчиненої речовини, але не залежить від молярної маси розчиненої полімеру. Зі збільшенням довжини макромолекули і розгалуженості ланцюга величина β зростає. Збільшення ефективного числа рухомих одиниць (кінетично активних одиниць) в розчині враховується додатковим доданком βC^2 . При невеликих концентраціях полімеру значення доданка невелике і рівняння Галлера переходить в рівняння Вант-Гоффа. Рівняння Галлера можна перетворити в рівняння прямої, розділивши обидві частини його на C:

$$\frac{P_{\text{осм.}}}{C} = \frac{RT}{M} + \beta C$$



Мал.7. Залежність осмотичного тиску від концентрації розчину ВМС:
 а - теоретична крива у відповідності з рівнянням Вант-Гоффа; б - експериментальна крива (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

Вимірявши осмотичний тиск розчинів з різною концентрацією C , можна побудувати графічну залежність величини $P_{осм}/C$ від C і знайти значення молярної маси M полімеру і коефіцієнта β (мал.8).



Мал.8. Графік залежності $P_{осм}/C$ від концентрації C (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

Осмометричним методом звичайно користуються для визначення молярних мас ВМС в інтервалі від 10000 до 70000 г/моль. Нижня межа залежить від властивостей мембран, а верхній визначається тією чутливістю, при якій можна вимірювати осмотичний тиск. Похибка результатів вимірювань осмотичного тиску розчинів ВМС може бути пов'язано з присутністю в розчині низькомолекулярних електролітів. Щоб запобігти

впливу останніх, розчин ВМС попередньо діалізу. Слід зауважити, що молярні маси ВМС не можна визначити традиційним кріоскопічним методом. Це пояснюється тим, що розбавлені розчини ВМС в загальному випадку не підкоряються закону Рауля. Тому, крім описаного вище осмометричного методу розроблені й інші методи визначення молярних мас ВМС: хімічний, віскозіметричний, методи седиментації і світлорозсіювання розчинів, метод гел-фільтрації, електрофоретичні і т.д. Жоден з перерахованих методів не є універсальним, так як кожен з них можна застосовувати тільки при певному діапазоні молярних мас полімерів.

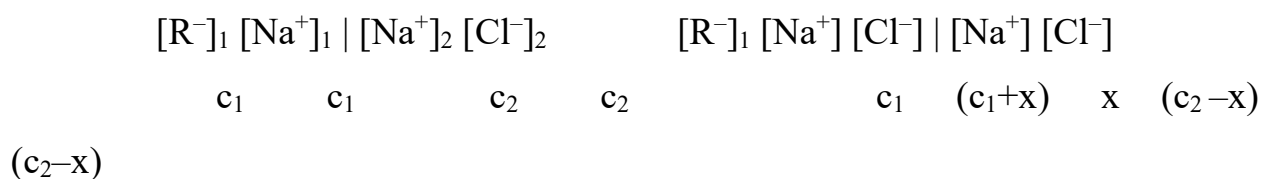
Мембранна рівновага Доннана

Будь яка рідина організму містить однакові кількості позитивно та негативно заряджених йонів. Відомо, що осмотичний тиск у клітині вище, чим в позаклітинній рідині. Підвищення осмотичного тиску в клітині у порівнянні з позаклітинною рідиною Ф. Доннан пояснив за допомогою йоної рівноваги по обидві сторони клітинної мембрани.

Мембранним рівновагою Доннана (ефект Доннана) називають рівновагу, яка устанавлюється в системі розчинів, розділених мембраною, непроникною хоча б для одного виду присутніх у системі іонів.

Затримуваний мембраною іон називається недіалізуючі. Присутність такого іона призводить до нерівномірного розподілу іонів по обидві сторони мембрани при рівноважному стані системи.

Нехай ліворуч від мембрани знаходиться білок у вигляді солі RNa , де R^- аніон, що має колоїдні розміри і не проходить через мембрану. Справа знаходиться розчин $NaCl$, для іонів якого мембрана проникна:



При рівновазі добуток концентрацій дифундуючих іонів по обидві сторони мембрани має бути однаковим.

$$\text{Тоді: } (c_1 + x) x = (C_2 - x)^2.$$

Концентрація NaCl в рівноважних розчинах однакова. При $c_1 \gg c_2$ значення x дуже мало, тобто NaCl практично не переходить через мембрану, і осмотичний тиск визначається тільки поліелектроліти. При $c_1 \ll C_2$ електроліт NaCl рівномірно розподіляється по обидві сторони мембрани. Осмотичний тиск визначається в цьому випадку тільки іонами низькомолекулярного електроліту NaCl і становить половину від осмотичного тиску поліелектроліту. При проміжних співвідношеннях концентрацій у вимірюванні значення осмотичного тиску необхідно вводити виправлення, що враховує мембранне рівновагу.

З рівноваги Доннана випливає, що білок не здатний дифундувати крізь мембрану, змінює розподіл концентрацій електроліту. Чим більше концентрація білка і чим менше концентрація електроліту в розчині, тим більшою буде різниця у кінцевому розподілі йонів.

Таким чином ефект Доннана обумовлює розподіл електролітів у тканинах організму і є причиною виникнення біопотенціалів.

Розчини ВМС за своїми властивостями різко відрізняються від розчинів низькомолекулярних сполук:

- 1) Осмотичний тиск розчинів ВМС не підкоряється закону Вант-Гоффа.
- 2) Швидкість дифузії макромолекул полімеру невелика, вона порівнянна зі швидкістю дифузії типових колоїдних частинок.

Для розрахунку коефіцієнта дифузії ВМС застосовано рівняння Ейнштейна:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{V} = \frac{kT}{V}$$

де:

V - коефіцієнт тертя дифундуючих частинок даної форми. Для сферичних частинок $V = 6\pi\eta r$.

Для макромолекул ВМС нехарактерна форма, наближена до сфери.

3) Розчини ВМС здатні розсіювати світло, хоча й меншою мірою, ніж типові колоїдні системи. У розчинах ВМС ефект Тіндаля виявляється не зовсім чітко внаслідок того, що показник заломлення сольватованих часток розчиненої речовини n мало відрізняється від показника заломлення розчинника n_0 , тому різницю $(n - n_0) > 0$, але інтенсивність розсіювання світла розчинами ВМС незначна. З цієї ж причини макромолекули неможливо виявити під ультрамікроскопа. Крім того, макромолекули сумірні з колоїдними частинками тільки по довжині, а в інших напрямках відповідають розмірам звичайних молекул.

4) Розчини ВМС є істинними розчинами, агрегативно стійкими системами. Однак при додаванні електролітів спостерігається виділення високомолекулярних сполук з розчину. Це явище називається висолюванням.

5) Для розчинів ВМС характерне явище коацервації. *Коацервація* - це поділ системи на дві фази, з яких одна представляє собою розчин ВМС в розчиннику, а інша - розчин розчинника у ВМС, при зміні температури або рН або при вве денні низькомолекулярних речовин.

6) Для розчинів ВМС характерне явище спонтанного, мимовільного зміни в'язкості при тривалому зберіганні розчинів. Це явище носить назву старіння розчину. Старіння відбувається або в результаті деструкції макромолекул полімеру, або в результаті зв'язування макромолекул. Старіння відбувається під впливом кисню та деяких інших домішок.

7) При збільшенні концентрації розчинів ВМС, зміни температури або при додаванні електроліту можливе утворення просторової сітки, що приводить до утворення холодоцю.

8) Розчини високомолекулярних сполук мають значну в'язкість; правила Ньютона та Пуазейля виконуються лише для сильно розведених розчинів.

В'ЯЗКІСТЬ РОЗЧИНІВ ВМС

Розчини ВМС відрізняються від істинних і колоїдних дуже високою в'язкістю. Навіть розбавлені розчини полімерів мало "текучі в порівнянні з чистими рідинами.

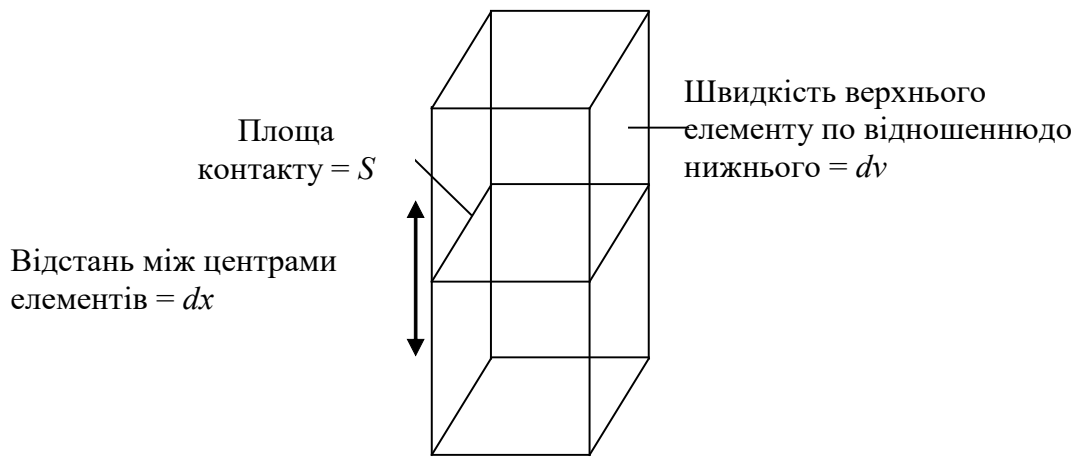
В'язкість рідини можна визначити як опір рідини пересуванню одного її шару щодо іншого. Будь-яке переміщення однієї частини рідини відносно іншої гальмується силами тяжіння між її елементами. Інакше кажучи, в'язкість рідини характеризує внутрішнє тертя, що виникає при переміщенні шарів рідини відносно один одного.

Велика в'язкість розчинів ВМС пояснюється їх високою гідрофільністю, макромолекули досить сильно пов'язані з молекулами розчинника.

Основи теорії в'язкості.

При теоретичному розгляді в'язкості рідина представляється у вигляді безструктурної безперервного середовища. Якщо прикласти силу до рідини, вона починає текти. Для рідин характерні два основних типи течії: ламінарне і турбулентний. Ламінарним називають протягом рідини у вигляді паралельних шарів, не перемішується між собою. Таке протягом існує доти, поки величина градієнта швидкості не надто велика. При збільшенні градієнта швидкості шари рідини утворюють завихрення і перемішуються. У таких випадках ламінарний потік переходить в турбулентний і ситуацію важко трактувати як теоретично, так і експериментально. Розглянуті нами закономірності в'язкості будуть ставитися тільки до ламінарного режиму течії.

Розглянемо два примикають об'ємних елемента якоїсь рідини. Якщо один з об'ємних елементів переміщається щодо іншого під дією зовнішньої сили, то між ними виникають сили, які будуть перешкоджати такому переміщенню, намагаючись повернути об'ємні елементи в їх становище рівноваги. Ця перешкоджає сила називається силою (F) внутрішнього тертя (опору) (мал. 9).



Мал. 9. Визначення коефіцієнта в'язкості η (джерело - Каплашенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

Сила зсуву між двома елементами дорівнює $\eta(dv / dx) S$, що визначає, таким чином, величину η .

Щоб визначити в'язкість кількісно, можна скористатися мал. 9. Припустимо, що один з об'ємних елементів рідини, представлених на цьому малюнку, рухається зі швидкістю dv щодо другого елемента. Можна очікувати, що сила тертя буде пропорційна відносній швидкості dv і площі контакту S між сусідніми елементами об'єму. Вона буде обернено пропорційна відстані dx між центрами цих елементів. Константа пропорційності, що зв'язує силу тертя і ці змінні, називається коефіцієнтом в'язкості або просто в'язкістю η . Позначивши силу тертя через F , отримаємо:

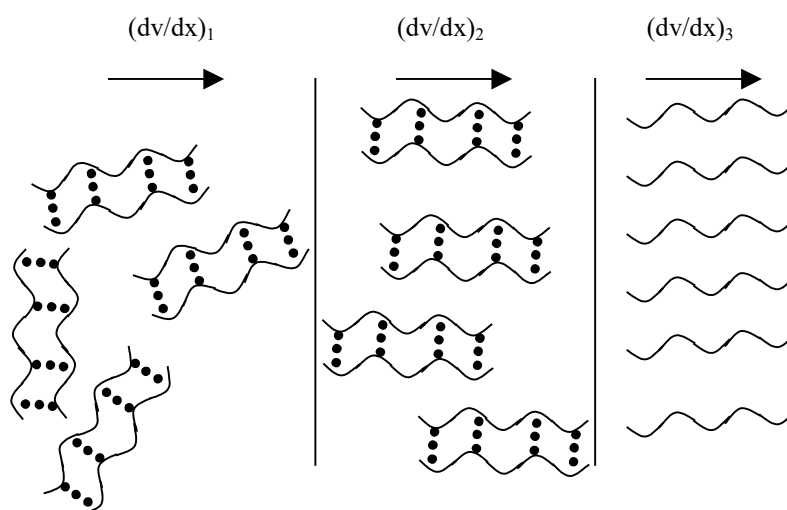
$$F = \eta \cdot \frac{dv}{dx} \cdot S$$

Таким чином, в'язкість дорівнює силі опору між шарами рідини площею 1 м^2 , що знаходиться на відстані 1 м один від одного, за градієнта швидкості течії, що дорівнює одиниці.

Це визначення в'язкості спочатку дав Ньютон. Воно є мікроскопічним, вираженим через величини, які не можна виміряти. Одиницею в'язкості

служить ньютон-секунда на квадратний метр (Н с/м^2) або Паскаль/секунда (Па с); раніше за одиницю в'язкості брали пуаз: $1 \text{ пуаз} = 0,1 \text{ Па с}$.

Особливості в'язкості розчинів полімерів. Коефіцієнт в'язкості, обчислений за вище наведеним рівнянням, визначається як константа пропорційності i , таким чином, не залежить ні від прикладеного тиску, ні від градієнта швидкості (в умовах рівномірного ламінарного течії). Рідина, що підкоряється закону Ньютона, називається ньютонівською. Розчини ВМС не є такими, оскільки величина їх в'язкості (η) залежить від градієнта швидкості. Справа в тому, що для розчинів ВМС саме явище течії обумовлює орієнтацію розчинених макромолекул (мал. 10).



Мал. 10. Зміна структури розчинів ВМС при збільшенні градієнта швидкості (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

При збільшенні градієнта швидкості макромолекули орієнтуються уздовж осі потоку, у зв'язку з чим в'язкість розчину ВМС знижується і при певних значеннях градієнта швидкості надмолекулярних структури можуть руйнуватися, внаслідок чого розчин придбає властивості ньютонівської рідини. Рідини, що проявляють подібні ефекти орієнтації, називають неньютонівськими. В'язкість розчинів, що містять макромолекули полімеру, зазвичай значно вища в'язкості розчинів низькомолекулярних сполук і колоїдних розчинів тих же концентрацій. Тому тільки дуже розбавлені

розчини ВМС в умовах ламінарного течії можна вважати ньютонівськими. Збільшення в'язкості розчину полімеру в порівнянні з в'язкістю розчинника обумовлено не тільки його концентрацією, а й рядом параметрів макромолекули. Такими параметрами є об'єм розчину, займаний макромолекулою (питома обсяг), відношення довжини молекули до її ширини (осьове ставлення), а також жорсткість молекули. Для глобулярних молекул, якими є молекули багатьох білків, принципове значення має молекулярний об'єм. Його можна легко зв'язати з відносною молекулярною масою. У випадку дуже жорстких тонких молекул, як, наприклад, ДНК, основний ефект надає осьовий ставлення; воно також є функцією відносної молекулярної маси. Якщо ж відома відносна молекулярна маса, то існує можливість отримати інформацію про загальну форму молекули.

Оскільки вимірювання абсолютної в'язкості ускладнено, частіше визначають відносну в'язкість. При додаванні полімеру до розчинника з в'язкістю η_0 в'язкість розчину збільшується до η . Ставлення в'язкості розчину до в'язкості чистого розчинника називається відносною в'язкістю $\eta_{\text{отн.}}$:

$$\eta_{\text{отн.}} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Відносне підвищення в'язкості розчину ВМС у порівнянні з в'язкістю розчинника називається питомою в'язкістю ($\eta_{\text{уд.}}$). І вона дорівнює:

$$\eta_{\text{уд.}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{отн.}} - 1$$

Відносна і питома в'язкості є безрозмірними величинами і залежать від концентрації полімеру, а також градієнта швидкості. Але їх неможливо пов'язати безпосередньо з параметрами макромолекули (наприклад, з її формою і об'ємом), тому були введені поняття наведеної і характеристичної в'язкості. Питома в'язкість, віднесена до одиниці концентрації, називається наведеною в'язкістю $\eta_{\text{прив.}}$. Її розраховують за формулою:

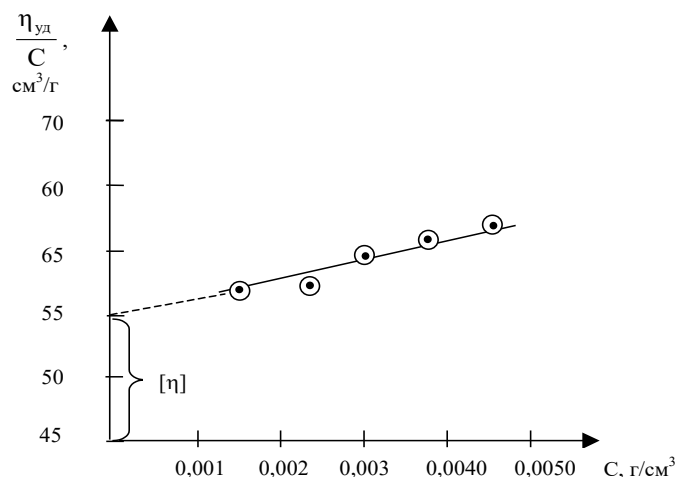
$$\eta_{\text{прив.}} = \frac{\eta_{\text{уд.}}}{C},$$

де: C – масова концентрація полімеру, $\text{г}/\text{см}^3$.

Граничне значення наведеної в'язкості в нескінченно розбавленому розчині назвали внутрішньою чи характеристичною в'язкістю $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{C},$$

Експериментально її визначають шляхом побудови графіка залежності наведеної в'язкості ($\eta_{\text{уд}}/C$) від різних концентрацій полімеру (мал. 11).



Мал. 11. Графік залежності наведеної в'язкості від концентрації розчину ВМС (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

Такий графік для досить розбавлених розчинів полімерів носить прямолінійний характер. Екстраполюючи пряму $\eta_{\text{уд}}/C = f(C)$ к $C=0$, на осі ординат відсікають відрізок, який відповідає граничному значенню наведеної в'язкості, тобто характеристичної в'язкості $[\eta]$.

Наведена і характеристична в'язкості мають розмірності, зворотні концентрації, тобто $\text{см}^3/\text{м}$.

Характеристична в'язкість характеризує гідродинамічний опір потоку рідини молекул полімеру. Вона залежить від відносної молекулярної маси, форми і питомої обсягу макромолекули, її здатності змінювати форму залежно від природи розчинника (конформаційні зміни), але вона не

залежить від концентрації полімеру в розчині і швидкості взаємного переміщення шарів рідини.

Залежність в'язкості від різних чинників.

В'язкість рідин залежить від багатьох чинників: температури, рН середовища, термін зберігання дисперсної системи, концентрації розчиненої речовини.

Вплив рН середовища. Найменшу в'язкість розчини білків мають в ізоелектричній точці. Зі збільшенням та зменшенням рН відносно ізоелектричної точки в'язкість розчинів білків зростає у зв'язку зі зміною структури та появою довгих гнучких макромолекул, які створюють більший гідродинамічний опір.

Термін зберігання. Часто в'язкість розчинів полімерів зростає при їх зберіганні. Це зумовлене посиленням утворення асоціатів та внутрішніх структур.

Вплив концентрації. Основними факторами, що визначають структуру і реологічні властивості дисперсної системи, є концентрація частинок дисперсної фази і енергія взаємодії частинок. У розведених агрегативностійких дисперсних системах частинки зберігають повну свободу взаємного переміщення. Такі системи відносяться до ньютонівським.

Рівняння залежності в'язкості дисперсних систем від концентрації дисперсної фази запропонував А. Ейнштейн.

Цей зв'язок висловлюється рівнянням:

$$\eta = \eta_0 + (1 + \alpha \cdot \varphi)$$

де:

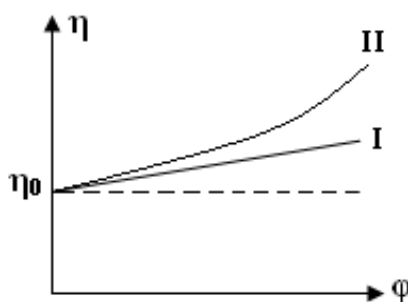
η_0 - в'язкості дисперсійного середовища;

α - коефіцієнт форми частинки (дорівнює 2,5 при кулеподібній, сферичній формі);

φ – об'ємна концентрація дисперсної фази.

Розчини ВМС не підлягають закону Ейнштейна і їх в'язкість завжди більше за теоретично обчислену. Із збільшенням концентрації в'язкість розчинів ВМС зростає в наслідок утворення молекулами полімерів внутрішніх просторових структур. При цьому не спостерігається лінійної залежності від концентрації (мал. 12, крива II), що пов'язано з процесом структурування та збільшення гідродинамічного опору.

В'язкість розчинів ВМС не є сталою величиною та може зменшуватись із збільшенням швидкості течії розчину. Це пов'язано із руйнуванням асоціатів, розпрямлянням макромолекул та їх орієнтацією у напрямку течії. Руйнування відносно неміцних структур можна досягти механічним способом, наприклад, перемішуванням, струшуванням.



Мал 12. Залежність в'язкості від об'ємної частки дисперсної фази для:

I - безструктурної (ньютоновської) дисперсної системи; II - структурованої (неньютонівської) дисперсної системи (джерело - Каплашенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

Отже в'язкості розчинів полімерів не підпорядковується рівнянню Ейнштейна. Розчини ВМС – не ньютонівські рідини.

Вплив температури. З підвищенням температури в'язкість розчинів полімерів звичайно зменшується, тому що збільшується інтенсивність руху молекул, що перешкоджає структуруванню частинок. Така залежність характерна для розчинів полімерів, макромолекули яких мають розгалужену будову. Для полімерів, що містять довгі нерозгалужені ланцюги, в'язкість може збільшуватись, оскільки з підвищенням температури інтенсивний рух макромолекул перешкоджає їх орієнтацію вздовж потоку.

Залежність питомої в'язкості не надто концентрованих розчинів полімерів від концентрації зазвичай задовільно описується рівнянням, запропонованим Хаггінсом:

$$\eta_{\text{пит.}}/C = [\eta] + k_1[\eta]^2C,$$

де:

$\eta_{\text{пит.}}$ = $(\eta - \eta_0) / \eta_0$ - питома в'язкість;

$[\eta]$ - характеристична в'язкість;

C - концентрація розчину, г/100 мл;

k_1 - коефіцієнт званий константою Хаггінса.

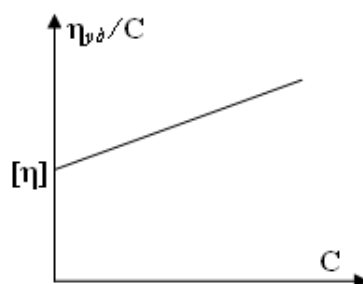
Коефіцієнт k_1 служить характеристикою взаємодії макромолекул в системі полімер - розчинник. Його значення практично не залежить від молярної маси полімеру і змінюється лише в залежності від природи розчинника. У взаємодіючих з ВМС розчинниках, значення константи Хаггінса становить 0,2 - 0,3.

Таблиця 3

Позначення та назви величин, прийняті в віскозиметрії розчинів полімерів

Позначення величини	Назва
$\eta_{\text{від.}} = \eta / \eta_0$	Відносна в'язкість
$\eta_{\text{пит.}} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta_{\text{від.}} - 1$	Питома в'язкість
$\eta_{\text{нав.}} = \eta_{\text{пит.}} / C$	Наведена в'язкість
$\ln \eta_{\text{від.}} / C$	Логарифмічна наведена в'язкість
$[H] = (\eta_{\text{пит.}} / C)_{C \rightarrow 0} = (\ln \eta_{\text{від.}} / C)_{C \rightarrow 0}$	Характеристична в'язкість

Характеристична в'язкість, що відображає гідродинамічний опір молекул полімеру течії рідини, може бути визначена для розбавлених розчинів полімерів, в яких взаємодією макромолекул можна знехтувати. Для знаходження характеристичної в'язкості встановлюють залежність наведеної в'язкості від концентрації у вузькому інтервалі малих концентрацій і отримані результати екстраполюють до нульової концентрації (мал. 13).



Мал. 13. Графік для визначення характеристичної в'язкості розчину ВМС (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

Співвідношення між характеристичною в'язкістю та відносною молекулярною масою полімеру.

Штаудінгер запропонував формулу для визначення відносної молекулярної маси ВМС:

$$\eta_{уд.} = KM \cdot C$$

де:

$\eta_{уд.}$ – питома в'язкість розчину;

K – константа, $см^3/г$;

C – концентрація ВМС у розчині, $г/см^3$;

M – відносна молекулярна маса ВМС.

З попереднього рівняння витикає, що:

$$\frac{\eta_{уд.}}{C} = KM$$

Іншими словами, відношення питомої в'язкості до концентрації полімеру (тобто приведена в'язкість) пропорційна його відносній молекулярній масі та не залежить від його концентрації в розчині. При виведенні рівняння питомої в'язкості Штаудінгер припустив, що наведена в'язкість не залежить від концентрації полімеру і що лінійні макромолекули в розчині ведуть себе як жорсткі стержні. Але насправді це не так. Були запропоновані численні емпіричні формули, в яких їх автори намагалися усунути недоліки рівняння Штаудінгера. Найбільш широке застосування знайшло так зване узагальнене рівняння Штаудінгера або рівняння *Марка - Хаувінка – Куна*:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

де:

K та α – сталі для даного полімергомологічного ряду та розчинника.

Ці константи зазвичай визначають дослідним шляхом для кожної системи розчинник - розчинена речовина, використовуючи з'єднання з відомою відносною молекулярною масою, тому що до цих пір немає теорії, придатної для їх розрахунку. Константи K і α , визначені для даної системи полімер - розчинник, не можна використовувати для іншої системи.

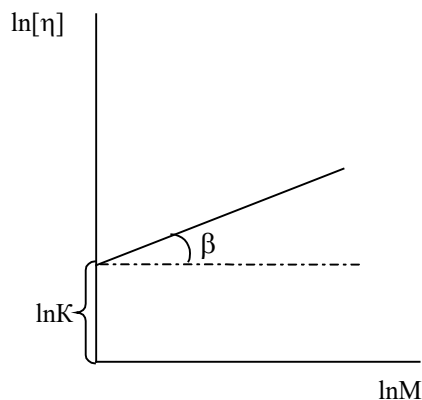
Константа K має величину порядку 10^{-4} . У жорстких макромолекул $\alpha \approx 1$, для гнучких полімерних молекул, наближаються за формою до сфери, $\alpha \approx 0,5$, а у сильно заряджених поліелектролітів $\alpha \approx 2$.

Рівняння *Марка - Хаувінка – Куна* можна записати також у наступному вигляді:

$$\ln[\eta] = \ln K + \alpha \ln M$$

Дане рівняння є рівнянням прямої в координатах $\ln M$, $\ln[\eta]$. Вимірявши характеристичну в'язкість декількох стандартних препаратів з відомими відносними молекулярними масами і розмістивши відповідні точки в координатах $\ln M$, $\ln[\eta]$ - (мал. 14), можна переконатися у справедливості даного виразу для даного випадку. Якщо нанесені на графік точки дійсно

лежать на одній прямій, то довжина відрізка, що відсікається нею на осі $\ln[\eta]$, і тангенс кута β її нахилу дають відповідно величини $\ln K$ та α у наведеній формулі. Тепер не складає труднощів обчислити або визначити безпосередньо за графіком невідому відносну молекулярну масу фракції полімеру, для якої виміряна характеристична в'язкість.



Мал. 14. Залежність характеристичної в'язкості від відносної молекулярної маси фракцій полімергомологічного ряду (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

МЕТОДИ ВИМІРЮВАННЯ В'ЯЗКОСТІ

Віскозиметрія - це гідродинамічний метод, заснований на вимірюванні в'язкості рідин і розчинів. Метод дозволяє визначити відносну молекулярну масу розчиненого полімеру, а так отримати дані про розміри і форму його молекул. В'язкість можна визначати різними методами, наприклад методом падаючої кульки, методом витікання рідини через капіляр та ін.

Визначення в'язкості методом витікання рідини засноване на вимірюванні часу закінчення однакових обсягів розчину і розчинника через один і той же капіляр і при одній і тій же температурі, що дозволяє розрахувати відносну в'язкість. Відповідно до закону Пуазейля, об'єм рідини V , що перетікає через капілярну трубку, прямо пропорційний часу

перетікання t , тиску стовпа рідини p , четвертого ступеня радіуса капіляра r і обернено пропорційний довжині капіляра ℓ й в'язкості η :

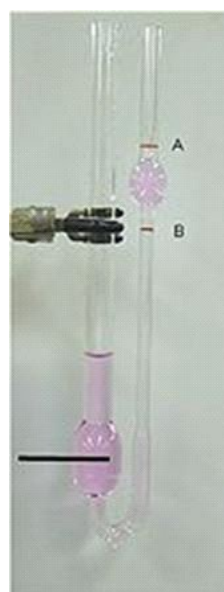
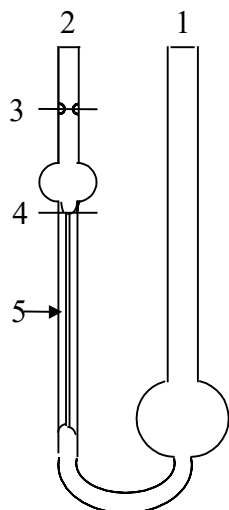
$$V = \frac{\pi r^4 p}{8 \ell \eta}$$

З цього випливає, що в'язкість дорівнює:

$$\eta = \frac{\pi r^4 p t}{8 V \ell}$$

Для вимірювання в'язкості даним методом частіше використовують капілярні віскозиметри, що представляють собою видозмінені варіанти віскозиметра Оствальда (мал. 15).

У капілярних віскозиметрах принцип визначення в'язкості ґрунтується на виміру часу протікання заданого об'єму рідини через вузький отвір або трубку, при заданій різниці тисків. Найчастіше рідина з резервуару витікає під дією власної ваги. За цим принципом діють віскозиметри Енглера та Оствальда.



Мал. 15. Схема віскозиметра Оствальда (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

У широке коліно 1 приладу заливають рідину, яку потім переводять в коліно 2 вище мітки 3. Рідині дають вільно витікати через капіляр 5, при

цьому відзначають за секундоміром час проходження меніска рідини від мітки 3 до мітки 4. Для даного віскозиметра довжина капіляра ℓ і її радіус r , а також об'єм рідини що витікає V постійні. Отже, їх можна замінити константою K :

$$\frac{\pi r^4}{8V\ell} = K$$

Тоді рівняння прийме вид:

$$\eta = K \cdot \rho t,$$

Згідно даному рівнянню при постійному тиску стовпа рідини в'язкість пропорційна часу течії. У такому випадку відносна в'язкість виражається наступним рівнянням:

$$\eta_{\text{относ}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{K \rho t}{K \rho_0 t_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}$$

Якщо рідини витікають під впливом власної ваги при рівних висотах стовпа рідини, то ставлення тисків можна замінити відношенням густин. Оскільки при вимірюванні в'язкості розбавлених розчинів ВМС щільності розчинника і розчину вважають рівними один одному, то відносну в'язкість розраховують за формулою:

$$\eta_{\text{отн.}} = \frac{t}{t_0}$$

де:

t – час витікання розведеного розчину ВМС;

t_0 – час витікання чистого розчинника.

Вимірявши час витікання розчинника і розчинів з різними концентраціями полімеру і розрахувавши послідовно відносну, питому та наведену в'язкості для цих розчинів, будують графік залежності наведеної в'язкості $\eta_{\text{уд.}}/C$ від концентрації C . Пряму екстраполюють на вісь ординат і знаходять значення $[\eta]$. Потім розраховують відносну молекулярну масу полімеру.

Капілярний віскозиметр є достатньо точним і універсальним, з його допомогою вимірюється в'язкість від 10 мкПа·с(гази) до 10 кПа·с. Використовують віскозиметри за ASTM D 445(ДСТУ 33).

У ротаційному віскозиметрі (мал. 16) досліджуване середовище розміщується в щілині між двома коаксіальними тілами обертання, наприклад, циліндрами, один з яких (зазвичай внутрішній) — нерухомий, а інший може обертатися з певною кутовою швидкістю. Межі вимірювання ротаційного віскозиметра: від 1 до 105 Па·с, відносна похибка: 3-5%.



Мал. 16 Ротаційний віскозиметр (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., *Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб.* — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

У кулькових віскозиметрах в'язкість вимірюють за швидкістю кочення кульки всередині каліброваної трубки, заповненої рідиною або газом, що досліджується. Межі вимірювання: від 10^{-4} до 5×10^2 Па с, відносна похибка: близько 0,5%. Найвідоміший віскозиметр Гепплера.

У віскозиметрах з вібруючим зондом використовується залежність між в'язкістю рідини і резонансною частотою коливань зонда. Оскільки частота залежатиме і від питомої маси (густини) рідини то результати вимірювань не

завжди є точними для рідин, чия густина може істотно змінюватися (наприклад, від температури) під час вимірювання.

СТАБІЛЬНІСТЬ РОЗЧИНІВ ВМС

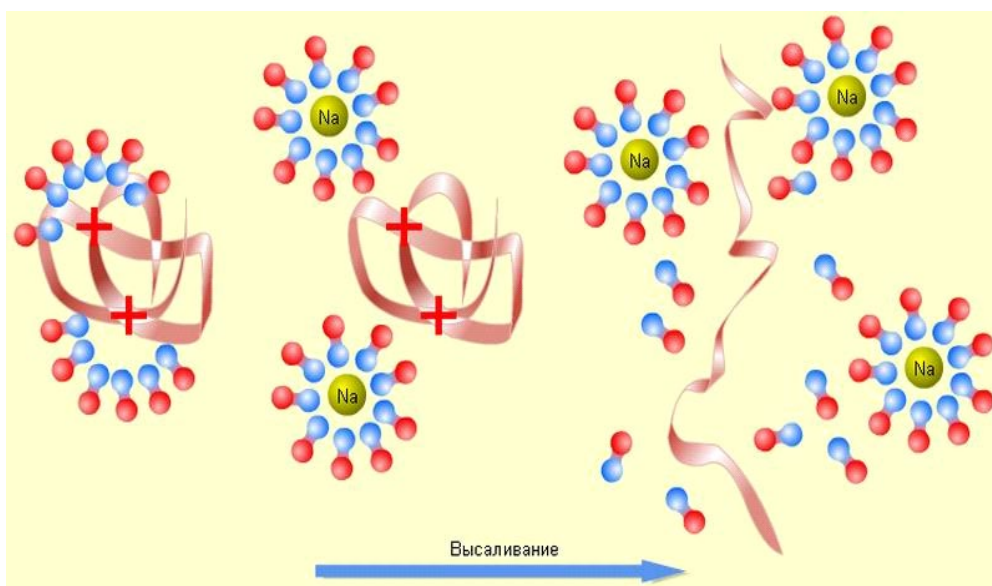
Фактори стійкості розчинів ВМС.

Розчини ВМС, як і істинні розчини, агрегативно і термодинамічно абсолютно стійкі. При зміні умов, внаслідок великих розмірів макромолекул ВМС стійкість порушується.

Це виникає при: центрифугуванні, дегідратації, зміні рН середовища (менше рН = 3 і більше рН = 10), тобто в сильно кислому і лужному середовищах. Стійкі розчини полімерів в інтервалі рН від 4 до 9.

До фізичних факторів негативно впливаючим на стійкість розчинів ВМС відносяться: температура вище 50⁰С; багаторазове заморожування і відтаювання; підвищення тиску; дія ультразвуку; ультрафіолетові промені; радіація введення електролітів.

Процес виділення ВМС із розчину за рахунок десольватації макромолекул електролітами, називається висолюванням (мал. 17).



Мал. 17. Механізм висолуючої дії електроліту (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., *Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч.*

посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

Висолювання - це виділення в осад розчиненої речовини, що викликається добавкою до розчину великих кількостей нейтральних солей. Якщо для коагуляції золів потрібно мізерно мала кількість електролітів (ммоль/л), то для висолювання ВМС потрібні дуже великі кількості солей (нерідко концентрація досягає насичення). Висолювання з розчинів ВМС суттєво відрізняється від коагуляції золів електролітами. У даному випадку процес з не пов'язаний з пониженням ζ -потенціалу до критичного, оскільки у розчинів ВМС він майже не грає ніякої ролі.

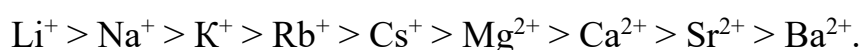
Висолювання настає внаслідок порушення сольватного зв'язку між макромолекулами ВМС і розчинником, тобто внаслідок десольватації частинок. Це призводить до поступового зниження розчинності ВМС і в кінцевому підсумку до випадання його в осад. Висолююча дія електроліту виявляється тим сильніше, чим більше ступінь сольватації його іонів, тобто чим вище його здатність десольватованої макромолекули ВМС. Коагуляцію розчинів ВМС викликають обидва іона доданого електроліту. Висолюватися можуть не тільки солі, але також всі речовини, здатні взаємодіяти з розчинником і знижувати розчинність ВМС. Наприклад, добре висолюються желатин з водних розчинів ацетон і спирт, оскільки вони легко зв'язуються з водою і тим самим дегідратуючи частинки желатину.

Висолювання є оборотним процесом і вимагає великих концентрацій електроліту (на відміну від коагуляції). Висолююча дія електролітів залежить від здатності до гідратації. В 1889 році В. Гофмейстер показав, що висолюючи дію в основному чинять аніони. За силою дії він розташував їх у ряд:

ряд аніонів:



ряд катіонів:



Висолююча дія іонів в наведених рядах слабшає з ліва направо. Часто осадження полімеру проводять, доливаючи до розчину рідину, в якій він менш розчинний. Чим нижче розчинність ВМС в даному розчиннику, тим швидше і повніше відбувається висолування. У одного й того ж полімеру розчинність залежить від довжини макромолекул. Чим більше їх довжина і молекулярна маса, тим менше розчинність ВМС і легше відбувається висолування частинок. Це властивість використовують при аналізі полідисперсних систем. Поступово додаючи до розчину зростаючі кількості електроліту, можна виділити з розчину окремі фракції частинок.

Концентрація електроліту, при якій настає швидке осадження полімеру, називається порогом висолування ВМС.

Практично висолування застосовується для фракційного розділення сумішей білків, полісахаридів, амінокислот. Також його застосовують у багатьох технологічних процесах (у миловарінні, при виділенні фарб і каніфолі, у виробництві штучних волокон).

Кройт запропонував загальну схему осадження ВМС. Суть процесу полягає в тому, що для втрати стійкості полімеру, необхідно видалити водну оболонку і зняти заряд з молекули поліелектроліту. Для цього на частку діють спиртом (видаляється водна оболонка), а потім електроліт нейтралізує заряд. Послідовність не має значення. Можна спочатку зняти заряд частки, а потім - дегідрувати. Ці два процеси може замінити велика концентрація електроліту, що забезпечує і зняття заряду і дегідратацію часток. Замість спирту можна використовувати ацетон, а замість солей - розчин кислоти або лугу з відповідним значенням величини рН.

РУЙНУВАННЯ РОЗЧИНІВ ВМС

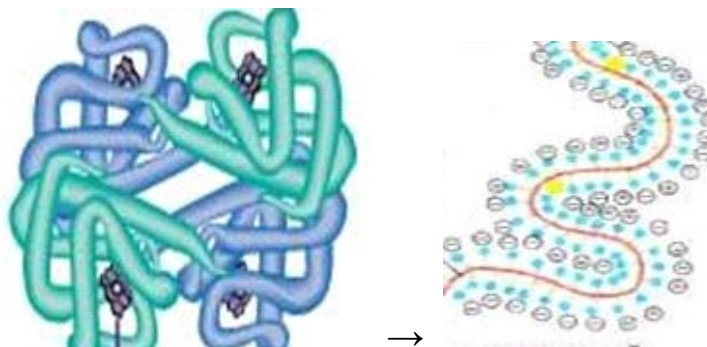
Денатурація — зміна високорівневої структури макромолекул (зазвичай білків або нуклеїнових кислот) у результаті екстремальних умов навколишнього середовища, наприклад, обробки кислотами або основами, високими концентраціями неорганічних солей або органічних розчинників

(спирт, хлороформ), нагрівання. У результаті макромолекула втрачає нативний стан та необхідні властивості для функціонування в клітині.

Денатурація білка — це руйнування третинної і вторинної структури білка. Вона може бути викликана нагріванням, дією радіації, струшуванням. Денатурація білка відбувається при варінні яєць, приготуванні їжі (мал. 18).

Денатуровані білки проявляють широкий ряд характеристик, від втрати розчинності до агрегації.

Типовими ознаками денатурації є зниження гідрофільності і розчинності білків, збільшення оптичної активності, зміна ізоелектричної точки, зменшення стійкості білкових розчинів і молекулярної маси та зміна форми білкових молекул, збільшення в'язкості і посилення здатності до розщеплення ферментами, перехід молекули в хаотичний стан, при якому спостерігається агрегація білкових частинок і випадання їх в осад.



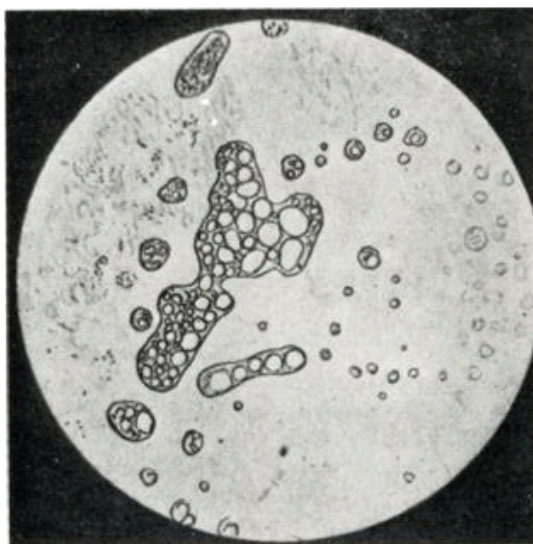
Мал. 18. Денатурація білка (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., *Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб.* — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

При нетривалій дії денатуруючого агента (напр. органічні розчинники) можливе відновлення нативної структури білка. Цей процес називається *ренатурацією*. При ренатурації відновлюється не лише структура, а й біологічні функції білка. З денатурацією пов'язані процеси переробки продуктів харчування, виготовлення одягу, взуття, консервування та сушіння овочів і фруктів. Результатом денатурації є втрата здатності до проростання насіння при тривалому зберіганні, особливо за несприятливих умов. Процес денатурації білків широко використовується в клініці, фармації і біохімічних

дослідженнях для осадження білка в біологічному матеріалі з метою подальшого визначення в ньому небілкових і низькомолекулярних сполук, для встановлення наявності білка і його кількісного визначення, для знезараження шкіри і слизових покривів, для зв'язування солей важких металів під час лікування отруень солями ртуті, свинцю, міді тощо або для профілактики таких отруень на підприємстві. Процес денатурації білків має місце під час прийому фармпрепаратів таніну і танальбіну, на чому ґрунтується їх в'язуча і протизапальна дія. В'язуча дія таніну зумовлена його здатністю осаджувати білки з утворенням щільних альбумінатів, які захищають від подразнення чутливі нервові закінчення тканин. При цьому зменшуються больові відчуття і відбувається безпосереднє ущільнення клітинних мембран, що зменшує вияв запальної реакції. Препарат танальбін — продукт взаємодії таніну з білком казеїном — на відміну від таніну не чинить в'язучої дії на слизову оболонку рота і шлунка. Лише після надходження в кишечник він розщеплюється, виділяючи вільний танін. Застосовується як в'язучий засіб при гострих і хронічних захворюваннях кишечника, особливо у дітей.

У фармацевтичній практиці використання процесів денатурації білка дозволяє контролювати якість білкових препаратів, наприклад, в ампулах.

Коацервація (лат. coacervatio — накопичення) — виділення нової фази у вигляді дрібних краплинок у розчинах високомолекулярних речовин (ВМР), яке відбувається при зміні температури, рН або при додаванні до розчину низькомолекулярних речовин (мал. 19). Утворена двофазна система — це розчин ВМР у розчиннику та розчин розчинника у ВМР.



Мал. 19. Коацервація в розчинах ВМС (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

У концентрованих розчинах ВМР коацервація починається з утворення асоціативних макромолекул, розмір і тривалість існування яких визначається концентрацією і температурою розчину. У всіх випадках коацервація виникає як результат обмеженої взаємної розчинності компонентів розчину.

Збагачену полімером фазу називають коацерватом. Коацерват є термодинамічно нерівноважною системою, тому явище коацервації зазвичай оборотне. Проте, якщо між макромолекулами у краплинах виникають складні структурні перетворення, то коацервація необоротна. Частинки ВМР, які входять до краплин коацервату, відділені одна від одної гідратними оболонками. При зміні умов (зниженні концентрації електроліту, зміні рН і температури) коацерватні краплини можуть зникати, і система знову повертається до однофазної. Водночас при активізації процесу дегідратації макромолекул ВМР спостерігаються пошкодження коацерватних крапель і повний осад розчиненої речовини.

Розрізняють просту та складну (комплексну) коацервацію. *Проста коацервація* - це результат взаємодії розчиненої речовини з низькомолекулярним розчинником і спостерігається у розчинах ВМР,

наприклад, у водних розчинах желатину, крохмалю, ацетилцелюлози, у спиртових розчинах білків, водних та органічних розчинах фенолу, аніліну, ліпідів та ін.

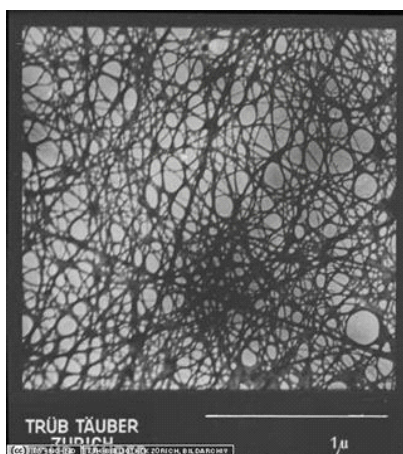
Коацервація, яка виникає при взаємодії двох полімерів, макромолекули яких при певному значенні рН мають протилежні заряди, називається комплексною. Явище комплексної коацервації виникає, наприклад, при змішуванні 5% розчину желатину з 5% розчином крохмалю, при взаємодії розчинів желатину та лецитину, желатину та гуміарабіку тощо. Коацервація, особливо комплексна, відіграє велику роль у перебігу біологічних процесів у протоплазмі клітин, які супроводжуються утворенням нуклеопротейнів, ліпопротейнів та інших комплексів.

У фармації коацервація набула практичного значення у зв'язку з розвитком технології мікрокапсулювання. *Мікрокапсули* — це тверді, рідкі чи газоподібні лікарські речовини, вкриті оболонкою із адсорбованих крапель полімеру, злитих у суцільну плівку, спеціальною обробкою переведену у твердий стан.

ВЛАСТИВОСТІ ГЕЛІВ ТА ДРАГЛІВ

Часто явна коагуляція розчинів ВМС відбувається у формі драглювання. При цьому осаду не утворюється, а вся система, втрачаючи текучість, переходить в особливий стан, так званні драглі .

Драглі - системи полімер - розчинник, що характеризуються великими оборотними деформаціями при практично повній відсутності в'язкої течії (мал. 20). Для цих систем іноді застосовують термін "гелі", який в колоїдній хімії позначає низькоскоагульовані золі. І хоча історично термін "гель" вперше з'явився при дослідженні саме полімерної системи (водного розчину желатину), після розмежування колоїдної хімії і хімії полімерів у останній гушавині використовують термін "драглі".



Мал. 20. Будова драглів (джерело - Каплашенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., *Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб.* — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

Драгли можуть бути гомогенними (1 тип) і гетерогенними (2 тип). Реакції в студнях протікають повільно тому, що просторова сітка перешкоджає дифузії. Якщо продукти реакції не розчинні, то вони відкладаються шарами у вигляді концентричних забарвлених осадів, які називаються кільцями Лізеганга (мал. 21). Такі реакції називаються періодичними (обумовлюють появу каменів у нирках, печінці).



Мал. 21. Утворення кілець Лізеганга (джерело - Каплашенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., *Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб.* — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

Гетерогенні полімерні драгли (мал. 22) утворюються в результаті коацервації при розпаді розчину незшитого полімеру. Виникає двофазна нерівноважна система.



Мал. 22. Гетерогенний полімерний студень на прикладі медузи (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., *Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб.* — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

Драгли відрізняються від в'язких розчинів полімерів такої ж концентрації структурними особливостями, які і призводять до того, що замість течії розвиваються оборотні деформації. Ці особливості структури різноманітні, що дозволяє провести класифікацію драглів за окремими типами.

До драглів першого типу відносять набряклі в розчинниках сітчасті полімери наприклад, полістирол з поперечними дівінілбензольними "містками". Їх оборотна деформація обумовлена ентропійним ефектом розпрямлення і відновлення згорнутої конформації ділянок макромолекулярних ланцюгів, що знаходяться між хімічними вузлами зшивання. Оскільки енергія хімічного зв'язку дуже велика, такі драгли оборотно деформуються в широкому інтервалі температур від точки кристалізації розчинника до початку термічного розпаду розчинника або полімеру при високих температурах.

Різновидом драглів першого типу є системи, в яких стійкі контакти між макромолекулами забезпечуються локальною кристалізацією групи ланцюгів. Відрізки макромолекул між кристалічними "вузлами" здатні до таких же конформаційних перетворень під дією зовнішніх навантажень, як і хімічно зшиті полімери, але верхня межа області оборотної деформації обмежується температурою плавлення кристалічних вузлів. Вище цієї температури драгли перетворюються у звичайний розчин полімеру. Прикладом драглю цього типу можуть служити розчини полівінілхлориду з невисоким ступенем кристалічності, обумовленої низькою синдіотактичністю макромолекул. Локальна кристалізація в цьому випадку відповідальна за оборотну деформацію високопластифікованих виробів з полівінілхлориду. Аналогічні драгли часто утворюються з розчинів співполімерів, у яких в результаті неоднорідного розподілу співмономерів у ланцюзі виникає можливість локальної кристалізації послідовності однакових мономерів. Локальна кристалізація спостерігається і для полімерів що утворюються при часткових полімераналогічних перетвореннях, наприклад, при неповному омиленні похідних целюлози.

Драглеподібний стан систем полімер - розчинник, схоже з описаним вище, виникає і у разі взаємодії з розчинником полімерів, що мають надвисоку молекулярну масу. Властивості сітки міжмолекулярних "зчеплень" (переплетень) ланцюгів аналогічні властивостям сіток з хімічними або кристалізаційними вузлами. Навіть при тривалій дії в такій системі розвиваються великі, практично повністю оборотні деформації, хоча такий драглеподібний стан нестійкий через поступову перебудову міжмолекулярних контактів (зчеплень). Ці системи займають проміжне положення між драглями і пружнов'язкими розчинами полімерів.

Всі драгли першого типу можна умовно розглядати як однофазні системи, навіть у разі локальних кристалізаційних вузлів, кількість яких дуже мала в порівнянні зі всією масою полімеру.

Драгли другого типу відрізняються від драглів першого типу виразно вираженим двофазним станом. Вони виникають в результаті розпаду однофазних розчинів полімерів на дві фази, перша з яких, що містить велику кількість полімеру, утворює переважно безперервний каркас, а друга фаза з дуже низькою концентрацією полімеру включена в цей каркас у вигляді дисперсії. Властивості цієї системи визначаються каркасною полімерною фазою, яка в багатьох випадках наближається по властивостях до твердого тіла і тому здатна до часткового пружного вигину. При цьому загальна відносно висока деформація системи складається з суми малих деформацій окремих елементів просторової сітки, утворюючи цю структуру. Крім того, внесок в оборотну деформацію вносить зміну форми і протяжності міжфазної межі (міжфазна енергія має невелике, але все-таки кінцеве значення).

Драгли другого типу часто утворюються з розчинів білкових речовин, при осадженні полімерів в ході їх переробки у виробі (наприклад, в хімічні волокна, зокрема при дозріванні віскози), з водних розчинів метил- і оксиетилцелюлози. При цьому фазовий розпад пов'язаний із зміною активності розчинника унаслідок введення "нерозчинника" або різкої зміни температури.

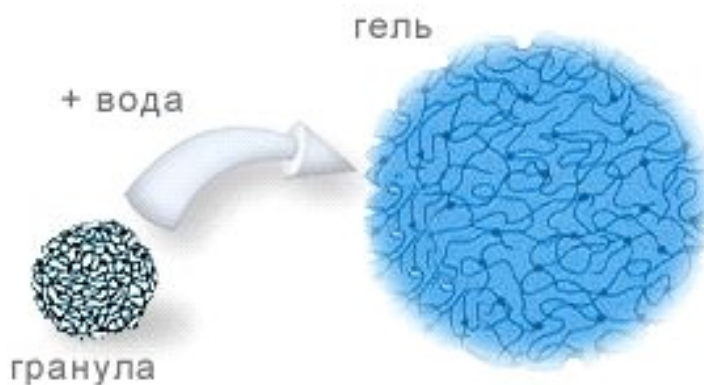
З інших властивостей драгли мають значення їх механічні і оптичні характеристики. Міцність драглів першого типу визначається в принципі міцністю початкового полімеру і залежить від його частки в системі. Проте практично найбільш важливий показник - модуль пружності, який характеризує "податливість" системи при накладенні зовнішніх навантажень, оскільки ці системи використовують в умовах не повного руйнування, а до досягнення певної деформації при заданій нарузі. Що торкається драглів другого типу, то їх міцнісні властивості відносно низькі. Це пояснюється наявністю протяжних дефектів (каналів, або "тріщин") у масі драглів через дію великих внутрішньої напруги, що виникає при фазовому розпаді системи. Через ці канали і відбувається синеретичне відділення низькоконцентрованої (щодо полімеру) фази.

Оптичні властивості драглів першого типу мало відрізняються від таких для звичайних розчинів полімерів. Лише при зміні параметрів стану набряклого драгліва (напр., температури) може з'явитися додаткове розсіяння світла за рахунок мікрокрапель синеретичної рідини. У драглях з локальною кристалізацією поява надмірної каламутності (крім тієї, яка обумовлена наявністю невеликої кількості областей кристалізацій) пов'язана з кристалізацією полімеру. Драглі другого типу характеризуються інтенсивними світлорозсіяннями через двофазності системи і наявності розривів суцільності (тріщин) в масі драглів.

На процес драглювання впливають:

- 1) концентрація ВМС в розчині;
- 2) температура;
- 3) домішки інших речовин, особливо електролітів.

Концентрація істотно впливає на драглювання та гелеутворення (мал. 23).



Мал. 23. Схема драглювання та гелеутворення (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., *Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб.* — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

За інших рівних умов більш концентровані колоїди та розчини ВМС легше переходять в гелі та драглі, ніж розбавлені. Так, наприклад 2 %-і та більш концентровані розчини желатину легко перетворюються при кімнатній температурі в драглі. 0,5-1 %-і розчини дають слабкі, легко деформуєчі

драглі, а ще більш розбавлені не драглюються абсолютно. Велика залежність драглювання від концентрації пояснюється тим, що в більш концентрованих системах зменшується відстань між частинками і макромолекулами, завдяки чому збільшується число зіткнень частинок і полегшується утворення структур за рахунок зчеплення активними центрами. Зрозуміло, що ці концентрації для різних систем можуть змінюватися в залежності від способу приготування розчину полімеру, його чистоти і ряду інших умов, але основний принцип залежності желатинування від концентрації залишається незмінним.

Температура також сильно впливає на процес желатинування. З підвищенням температури процес зазвичай ускладнюється. Розчини, що не драглюються при кімнатній температурі, при зниженні температури можуть перетворитися на тверді драглі. Наприклад, глютин при кімнатній температурі драглюється в 5%-му розчині, а при 0°C драглюється при зменшенні концентрації в 20 разів. З іншого боку, нагрівання дуже твердих драглів, наприклад, 10% - го желатину, переводить їх у рідкий стан. Аналогічний процес відбувається в організмі верблюда при вивільненні запасеної води. Вплив температури на процес драглювання пояснюється зменшенням розчинності речовин, а також тим, що нагрівання посилює тепловий рух макромолекул або колоїдних частинок і послаблює зв'язки між ними. Будова сітчастих структур з частинок дисперсної фази йде тим легше, чим менше швидкість їх руху, тобто чим нижче температура. Для кожної колоїдної системи і розчину ВМС існує температура, вище якої желатинування неможливо. У більшості колоїдів чим вище концентрація, тим при більш високій температурі починається драглювання. Температура драглювання зазвичай трохи нижче температури плавлення (має місце гістерезис). У виробництві промислових і особливо продовольчих товарів припадає широко користуватися температурної залежністю застигання.

Електроліти впливають на процес застигання. По своїй дії аніони можна розташувати в ряд, аналогічний ряду висолування. На швидкість

драгливання білків (як і на процес висолювання) впливає рН середовища. Найбільшу швидкість ці процеси мають в ізоелектричній точці (при $\zeta = 0$).

Завдяки великому вмісту рідини в структурі драглів в них можливі процеси дифузії і протікання хімічних реакцій. Так, наприклад, у водних драглях, що містять 95-99% води від їхньої маси, дифузія відбувається майже з такою ж швидкістю, як і в чистій воді. Це властивість використовують в електрохімії для приготування зручних у роботі електролітичних містків із студня агар-агару з добавкою КСІ. Однак дифузія в драглях все ж відрізняється від дифузії в рідинах, так як в драглях відсутня перемішування і неможливе утворення конвекційних потоків, які майже завжди мають місце в рідких розчинах. Це обумовлює своєрідність протікання хімічних реакцій в драглях.

Час. Навіть у досить концентрованих системах драгливання протікає не миттєво, а протягом певного часу, необхідного для перегрупування частинок дисперсної фази макромолекул у розчинах та будова в системах пухких сітчастих структур. Час, необхідний для їх утворення називається періодом дозрівання.

Залежність драгливання від часу можна простежити на розчинах кремнієвої кислоти, які поступово робляться все більш і більш в'язкими, важко текучими і, нарешті, перетворюються на тверді гелі. Можна приготувати такі золі кремнієвої кислоти, які перетворюються на гелі тільки за багато тижнів або навіть місяців. Будова певної структури в деяких системах продовжується і після того, як утворився гель або драгли. Це підтверджується поступовим підвищенням міцності й еластичності отриманого гелю або драглів.

Практичне значення драглів дуже велике. Окрім випадку формування виробів з розчинів полімерів грає виключно важливу роль в процесах переробки харчових продуктів, зокрема для додання готовим продуктам кінцевої форми. У біології драгливання складає основу процесів перетворення в організмах. Багато складових частин організмів знаходяться в стані рухомої

рівноваги з водним середовищем, і їх поведінка в підкоряється закономірностям, типовим для драглів. Зокрема, деякі патологічні зміни живих організмів супроводжуються явищами синерезису.

Останнім часом велику увагу приділяють драгльованим полімерним водним системам (гідрогелі), здатним до інтенсивного набухання у десятки і сотні разів і колапсу під дією електролітів, при зміні температури і при накладенні електричного поля.

Фармацевтичні гелі як лікувальні препарати широко застосовують в медичній та косметичній практиці при ушкодженні слизової оболонки, опіках (мал. 24). Їх часто ототожнюють з драглями, які є гомогенними системами високомолекулярних речовин.



Мал. 24. Застосування у фармації (джерело - Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та ін., *Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб.* — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.).

Драглі знаходять широке застосування у фармації при створенні лікарських терапевтичних систем з контрольованим вивільненням лікарських речовин. Властивості таких систем можна регулювати зміною концентрації інгредієнтів або за допомогою речовин, що зшивають макромолекули. ЛП у вигляді драглів можна виготовляти з різними властивостями: м'якими, щільними, навіть хрящуватими, для використання у стоматології, дерматології, офтальмології, гінекології, отоларингології та інших сферах медицини.

Тиксотропія. Багато гелів та драглів під впливом механічних дій при перемішуванні, струшуванні і т. і. здатні розріджуватись, переходити розчини полімерів, а потім, при зберіганні в спокої, з більшою або меншою швидкістю знову драглюватися. Якщо знову отриманий гель або драглі знову перемішати, то він знову розріджується, в'язкість його зменшується до в'язкості вихідного розчину полімеру. Але варто залишити отриману систему в спокої, як вона через деякий час знову перетворюється на гель або драглі. Таке повторне руйнування драглів чи гелю протікає ізотермічно і називається тиксотропией (від грецьких слів тіксіс - струшування і тропос - змінюватися):

гель ↔ золь

драглі ↔ розчин.

Як правило, тиксотропні перетворення можуть бути повторені з одним і тим же гелем чи драглями необмежену кількість разів. Тиксотропія - один з доказів того, що будова структури в таких системах відбувається за рахунок сил ван-дер-Ваальса. Оборотноість тиксотропних змін іноді порушується, якщо природа гелю або драглів або умови їх зберігання дають можливість одночасно проводити будову структури за рахунок сил головної валентності (наприклад, вулканізація холодців каучуку). У такому випадку перехід драглів у розчин вже не може бути здійснений механічними діями. Повна ізотермічна оборотноість тиксотропного переходу відрізняється від звичайного драглювання і плавлення тим, що в цьому випадку процес відбувається при зміні температури, тобто неізотермічно.

У тиксотропних перетвореннях частинки дисперсної фази не зливаються один з одним, не укрупнюються, тобто ступінь дисперсності не змінюється, а одержувані золі мають однакову в'язкість.

Тиксотропні гелі утворюються переважно в системах, частинки дисперсної фази яких мають видовжену або пластинчасту форму. Це і обумовлює отримання структур, легко руйнуються при розмішування та струшуванні.

Явище тиксотропії спостерігається у відносно вузькій області концентрацій золів і розчинів, а також електролітів-коагуляторів. Тиксотропія порушується при розвитку в системі процесів структурування (за рахунок сил головною валентності) і синерезису.

Старіння гелів. Синерезис.

При зберіганні гелів та драглів в системах відбуваються зміни, пов'язані з агрегацією частинок, підвищенням твердості і еластичності, з гідратацією і т.і. Зміна властивостей гелів та драглів у процесі їх зберігання пов'язують зі старінням систем. При старінні гелів та драглів деякі процеси протікають частково або повністю незворотно.

Особливо важливе значення має процес поділу гелю або драглів на дві фази, названий синерезисом. Зазвичай при зберіганні гелів та драглів на їх поверхні з'являються крапельки рідини, розмір і число яких поступово збільшуються, і, нарешті, вони зливаються в суцільну масу. Одночасно з виділенням рідини сам гель або драглі зменшується в об'ємі і зазвичай стає менш прозорим.

Цікаво, що гелі та драглі, стискаючись в процесі синерезису, зберігають форму тієї посудини, куди були налиті у вигляді рідини до драглювання.

Кількість виділення рідини коливається в дуже широких межах і залежить від багатьох причин. Для деяких гелів, наприклад, кремнієвої кислоти, збільшення концентрації сприяє синерезису, в інших випадках (драглі крохмалю, агару, ацетилцелюлози), навпаки, з підвищенням концентрації синерезис послаблюється. Швидкість його також різна; зазвичай вона зростає із збільшенням концентрації. Підвищення температури прискорює процес. У білкових драглів синерезис залежить від рН. Так, у желатину синерезис сильніше виявляється в ІЕС.

Великий вплив на синерезис надають домішки, так як деякі з них, змінюючи ступінь гідратації колоїдних частинок, сприяють синерезису.

Механічні дії на гелі та драглі також впливають на синерезис. Так, наприклад, гелі та драглі під впливом тиску або струшування вже здатні виділяти рідку фазу. Рідка фаза, що виділяється при синерезисі, не є чистим розчинником, вона являє собою той же золь або розчин полімеру, але меншої концентрації.

У драглів ВМС процес часто зворотній. Іноді достатньо підвищити температуру для того, щоб систему, яка зазнала синерезис, повернути в початковий стан.

Якщо при зберіганні гелів а драглів виникають хімічні процеси, то процес синерезису ускладнюється і його оборотність втрачається.

Процес синерезису можна пояснити, виходячи з таких міркувань. При драглюванні та гелеутворенні в системі виникає пухка сітчаста структура, в якій знаходиться багато розчинника. Структурна сітка спочатку створюється в результаті невеликого числа контактів макромолекул або частинок дисперсної фази. Спостерігається з плином часу зміцнення гелю або драглів та одночасне підвищення пружних і еластичних властивостей є наслідком збільшення числа контактів дисперсної фази. Збільшення числа контактів сприяє ущільненню структурної сітки, її стягання. Це зменшує обсяг гелю або драглів, впорядковує його структуру і видавлює з нього частину розчинника. Зрештою, коли досягається межа ущільнення та впорядкування структури системи, синерезис припиняється.

Завдяки великій в'язкості броунівський рух в гелях та драглях майже відсутній, тому процеси ущільнення та впорядкування структури в старіючих драглях протікають уповільнено, що ускладнює синерезис.

Синерезис поширений в технологічних процесах виробництва промислових і особливо продовольчих товарів. Так, наприклад, драглі каучуку або нітроклітковини при зберіганні, виділяючи велику кількість органічних розчинників, набувають нових властивостей і не можуть бути застосовані у виробництві деяких гумових виробів або штучної шкіри. Крохмальний клейстер з плином часу віддає воду, скорочується в об'ємі і,

втрачаючи в значній мірі здатність, що клеїть, стає непридатним для виробництва виробів.

Синерезис спостерігається в миловарному, лакофарбовому виробництві, при виготовленні віскозного, ацетатного і мідноаміачного шовку і т. ін. Через синерезису черствіють хлібобулочні вироби. Через нього сильно погіршується якість деяких кондитерських виробів (« відмокають» мармелад, фруктові джеми, карамелі).

Синерезис відбувається навіть в живих клітинах. Відомо, що м'ясо молодих тварин соковитіше і ніжніше, ніж старих. Це пояснюється тим, що з віком тканини тварин через синерезису і дегідратації стають жорсткішими, тверднуть.

Протягом геологічних епох в природі йде процес :

Золь SiO_2 → силікагель → опал → халцедон → кварц (поступове зневоднення).

ВИКОРИСТАННЯ ВМР

Високомолекулярні речовини мають важливе значення у різних галузях науки і техніки. Особливо велика їх роль у процесах життєдіяльності. До високомолекулярних сполук 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, поліестер) та ін.

Певне використання знайшли ВМР у медицині та фармації. У медицині полімери застосовують для виготовлення виробів медичної техніки (інструменти, предмети догляду за хворими, матеріали і вироби для пакування ліків), у відновній хірургії для заміни втрачених органів (протези, корпуси і деталі штучних шлуночків та стимуляторів серця, протези

кровоносних судин, деталі апаратів «штучна нирка», «серце–легені», замітники кісткових тканин). ВМС використовують як напівпроникні мембрани в апаратах штучного кровообігу, перитоніального діалізу.

У фармації полімери використовують як речовини спрямованої біологічної дії (ліки або компоненти лікарських форм). У цьому плані слід відзначити полімери, які мають властивості подовжувати дію лікарських речовин в організмі (пролонгування), а також розчини полімерів, які застосовуються як крово- і плазмозамінники (полівінілпіролідон, полівініловий спирт, декстран, желатин тощо). Велике значення мають полімери як допоміжні речовини для створення різних лікарських форм. Поліетиленгліколі використовують як замітники жирових основ і вазеліну, розчинники та як АФІ; полівініловий спирт — як основа водорозчинних мазей, а також як стабілізатор розчинів, суспензій, емульсій (напр. суспензії інсуліну), речовин з кровоспинними властивостями (порошки полівінілового спирту з хлоридом заліза (III)). Полівінілпіролідон використовують як основу мазей, кремів і ліків для шкіри. Полімери застосовують для виготовлення оболонки капсул, а також як покриття і складові таблеток. Модифіковану целюлозу використовують для виготовлення бинтів та вати зі кровоспинними властивостями. Антимікробні волокна на основі природних полімерів — целюлози і альгінатів або синтетичних ВМС (полівініловий спирт та ін.) — здатні затримувати ріст різних мікроорганізмів. Їх одержують внаслідок хімічної взаємодії бактерицидного чи фунгіцидного препарату з макромолекулами волокноутворювального полімеру або просочуванням розчином, емульсією чи суспензією готових полімерних волокон. Такі волокна застосовують для виготовлення перев'язувальних матеріалів, спеціальних масок, предметів особистої гігієни тощо.

Застосування ВМС у фармації

ВМС		
Лікарські речовини	Допоміжні речовини	Таропакувальні та пакувальні матеріали
<p style="text-align: center;">-пепсин</p> <p style="text-align: center;">-панкреатин</p> <p style="text-align: center;">-трипсин</p> <p style="text-align: center;">-стрептодеказа</p> <p style="text-align: center;">-та ін</p>	<p style="text-align: center;">1. Стабілізатори суспензій і емульсій (желатози, похідні целюлози та ін)</p> <p style="text-align: center;">2. Солюбілізатори (жирсахара).</p> <p style="text-align: center;">3. Допоміжні речовини у виробництві таблеток (похідні целюлози, крохмаль, ПЕО, желатин, пектин та ін.)</p> <p style="text-align: center;">4. Оболонки для медичних капсул (желатин).</p> <p style="text-align: center;">5. Мазеві і суппозиторних основи (ПВС, ПЕО, ПВП, похідні целюлози, колаген, силікони та ін.)</p> <p style="text-align: center;">6. Пролонгатори (ПВС, ПВП, Na - КМЦ, МЦ та ін)</p>	<p style="text-align: center;">Флакони, пробки, плівкові упаковки (поліетилен, полістирол, полікарбонат та ін)</p>

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна:

1. Фізична та колоїдна хімія. Хімічна термодинаміка: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 97 с.
2. Фізична та колоїдна хімія. Колігативні властивості розчинів: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 99 с.
3. Фізична та колоїдна хімія. Термодинаміка фазових рівноваг: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 90 с.
4. Фізична та колоїдна хімія. Електродні процеси та їх застосування у фармації: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 93 с.
5. Фізична та колоїдна хімія. Кінетичні закономірності перебігу хімічних реакцій: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 106 с.
6. Фізична та колоїдна хімія. Збірник тестів для студентів II-III курсів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація», «ТПКЗ». / Каплаушенко А.Г., Авраменко А.І., Самелюк Ю.Г., Довбня Д.В. – Запоріжжя, 2025. – 111 с.
7. Фізична та колоїдна хімія. Електродні процеси та їх застосування у фармації : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян II курсу фармацевтичних факультетів

спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. – 76 с.

8. Фізична та колоїдна хімія. Кінетичні закономірності перебігу хімічних реакцій: навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян II курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. – 102 с.

9. Фізична та колоїдна хімія. Поверхневі явища. Сорбційні процеси та їх застосування у фармації: навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 72 с.

10. Фізична та колоїдна хімія. Мікрогетерогені системи : в 2-х ч. Ч. 1 : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 82 с.

11. Фізична та колоїдна хімія. Мікрогетерогені системи : в 2-х ч. Ч. 2 : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 80 с.

12. Фізична та колоїдна хімія. Методи одержання, властивості та застосування у фармації колоїдних систем : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація». / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 81 с.

13. Фізична та колоїдна хімія. Розчини високомолекулярних сполук: навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 91 с.

Допоміжна:

1. Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., та інш. Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС : навч. посіб. — Запоріжжя: Запорізький ДМУ / М-во охорони здоров'я України, 2018. — 68 с.

2. Дягілева С. В. Колоїдна хімія : навчальний посібник. Дніпро : ДВНЗ «ПДАБА», 2020. 151 с.

3. Грицай О. С., Плєскач В. В., Кузнєцова О. В. Фізична та колоїдна хімія : практикум для здобувачів вищої освіти освітнього ступеня «бакалавр» / за заг. ред. О. В. Кузнєцової. Київ : НУХТ, 2022. 248 с.

4. Косогоров В. А., Шкавро Л. М., Кузнєцов В. Б. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Харків : НТУ «ХПШ», 2021. 216 с. (Це комплексний посібник, який включає розділ про дисперсні системи).

5. Светкіна, О. Ю., Лисицька, С. М. Фізика і хімія високомолекулярних сполук : методичні рекомендації до виконання практичних робіт для студентів спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія. — Дніпро : НТУ «ДП», 2020. — 50 с.

6. Войтенко О. В., Колісник О. М., Колісник В. Б. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Полтава : Полтавська державна аграрна академія, 2020. 273 с.

7. Бабкіна О. С., Смирнова І. М., Колісник В. О. Фізична та колоїдна хімія. Частина І. Фізична хімія : навчальний посібник. Київ : КПШ ім. Ігоря Сікорського, 2023. 312 с.

8. Плєскач В. В., Кузнєцова О. В. Хімія поверхневих явищ і дисперсних систем : навчально-методичний посібник. Київ : НУХТ, 2023. 180 с.

9. Ільїн В. В., Прокопова Л. Л. Фізична та колоїдна хімія: Практикум : навчальний посібник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 157 с.
10. Гусаченко В. В., Романовська О. В., Калабіна О. І. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Суми : Сумський національний аграрний університет, 2022. 187 с.
11. Карпінська О. В., Куцевол А. В. Фізична та колоїдна хімія. Частина I : навчально-методичний посібник. Київ : НУБіП України, 2021. 307 с.
12. Речицький, О. Н., Решнова, С. Ф. Хімія високомолекулярних сполук : навчальний посібник. — Херсон : ПП Вишемирський, 2018. — 461 с.
13. Мельник, Л. І. Хімія і фізика полімерів : навчальний посібник. — Київ : НТУУ «КПІ», 2016. — 161 с.
14. Солодка Л. М., Побігай Г. А., Бурбан А. Ф., та ін. Хімія та фізико-хімія високомолекулярних сполук : навчальний посібник / — Київ : [без видавця], 2014. — 122 с.
15. Мельник, Л. І. Хімія і фізика полімерів : навчальний посібник. — Київ : НТУУ «КПІ», 2016. — 161 с.
16. Мчедлов-Петросян В. О., Лебідь В. І. та ін. Фізична хімія. Колоїдна хімія : підручник. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2015 588 с.)
17. Ульберг З. Р., Тананайко Ю. М., Картель М. Т. Колоїдна хімія : підручник. Київ : Академперіодика, 2016. 416 с.)