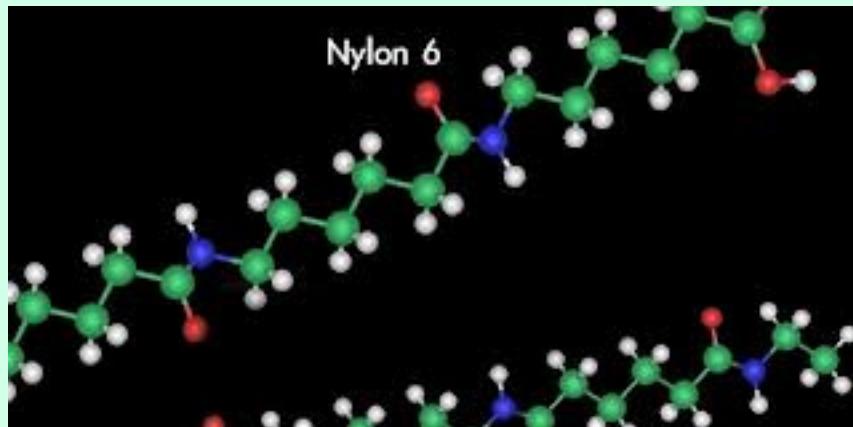




Fizička hemija makromolekula

Šk. 2017/2018



Uvodno predavanje

Oktobar 2017.

Dr Gordana Ćirić-Marjanović, redovni profesor

Cilj i sadržaj predmeta

Cilj predmeta je upoznavanje studenata sa reakcionim mehanizmima polimerizacije, strukturom i fizičkohemijskim svojstvima prirodnih i sintetičkih makromolekula i karakterizacijom makromolekula fizičkohemijskim metodama.

Sadržaj predmeta

- Pojam i klasifikacija makromolekula.
- Reakcije polimerizacije: lančane reakcije (radikalna, jonska, koordinaciona), stupnjevite reakcije (kondenzacione, adicione), nestandardne reakcije. Kinetika reakcija polimerizacije.
- Molarne mase, stepen polimerizacije i raspodela molarnih masa makromolekula.
- Konfiguracija, konformacija i supramolekulska struktura makromolekula.
- Termodinamika rastvora makromolekula.
- Fizička stanja makromolekula i temperature prelaza. Polimeri u tečnokristalnom stanju. Viskoelastičnost polimera. Gume. Polimerni gelovi.
- Fizičkohemijska karakterizacija makromolekula: rastvorljivost; određivanje molekulskih masa na osnovu fenomena viskoznosti, osmotskog pritiska, sedimentacije, rasejanja svetlosti; gel-propusna hromatografija (GPC,SEC); spektroskopske metode (IR).

Ocena

Predispitne obaveze:

Predavanja..... 5 poena

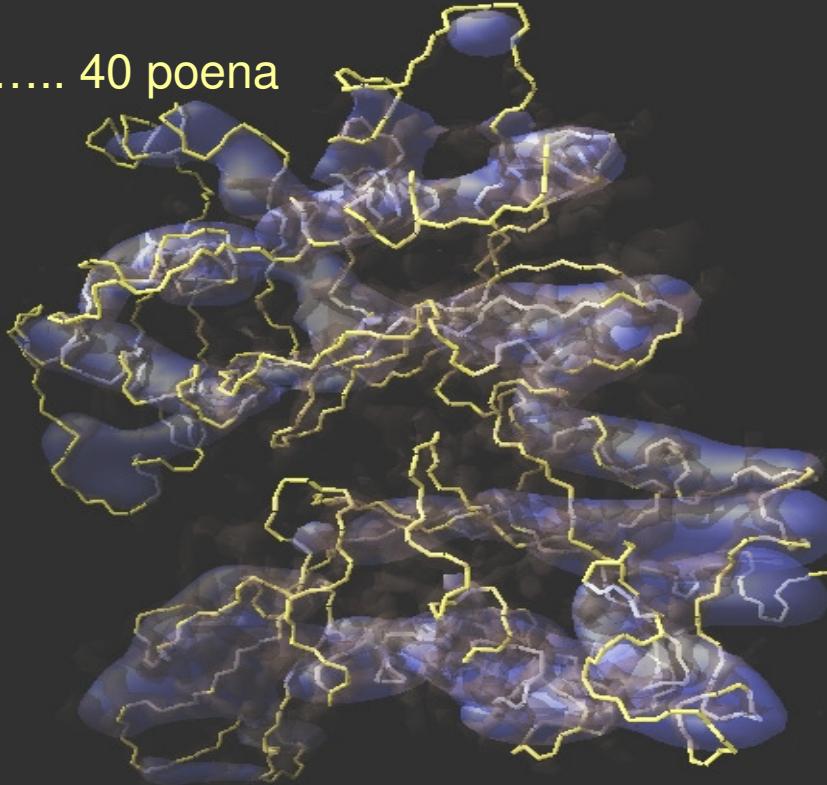
Nastavni kolokvijumi (2)..... 40 poena

Vežbe15 poena

Završni ispit:

Usmeni..... 40 poena

5,5 ESPB



Polimeri- makromolekuli

NAUKA O POLIMERIMA obuhvata **hemiju, fizičku hemiju i fiziku polimera**; obezbeđuje fundamentalna znanja potrebna za industrijsku primenu polimera (plastike, elastomeri, adhezivi, prevlake..). Takođe, ona je jedna od centralnih nauka za molekularnu biologiju, biohemiju i biofiziku.

MAKROMOLEKUL: *makros* = veliki (grčki); *molecula* = mala masa (latinski)

Makromolekul je molekul sastavljen od velikog broja atoma, stoga ima veliku relativnu molekulsku masu (Mr) koja može da iznosi kod sintetičkih makromolekula od nekoliko stotina do nekoliko miliona, a kod nekih bioloških makromolekula Mr je u rangu milijardi.

POLIMER: *polis*= mnogo; *meros* = deo (grčki)

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tretira pojmove **makromolekul i polimer kao sinonime**.

Termin polimerni molekul implicira višestruko ponavljanje. Ovaj pojam znači da se polimerni molekul sastoji od mnogo delova (tzv. **mer-ova**) koji predstavljaju jedinice izvedene iz molekula niskih relativnih molekulskih masa i da se ovi mer-ovi **višestruko ponavljaju** u polimernom molekulu. Primer je **polistiren**.

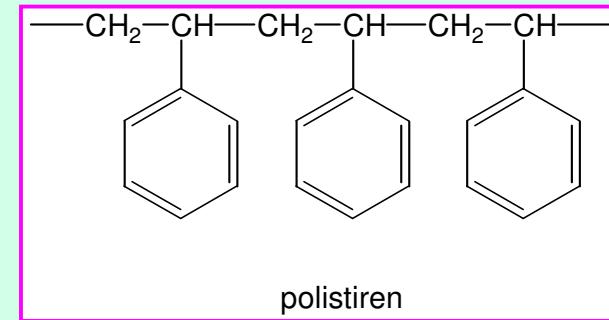
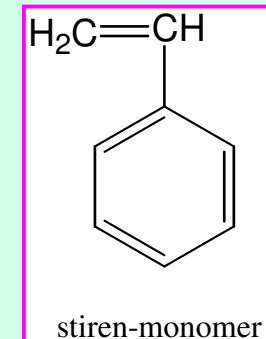
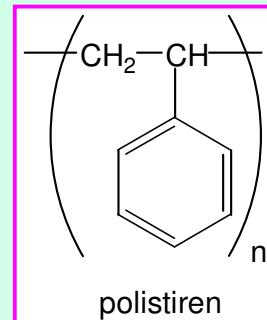
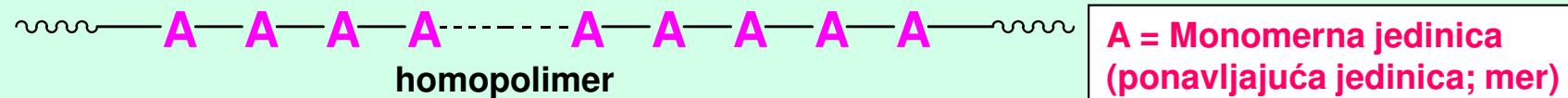
Termin makromolekul ne implicira ništa o strukturi, ali govori o tome da je molekul veliki. Na primer, molekuli enzima su makromolekuli sastavljeni od stotine ili hiljada jedinica koje su **α -amino kiseline -NH-CHR-CO-** sa do 20 različitih supstituenata R. Same α -amino kiseline su u enzimu, međutim, poređane po ne-ponavljućem redosledu, npr. **-ala-gly-lys-leu-**...

Osnovni pojmovi

Oligomeri su molekuli srednjih relativnih molekulskih masa, sa malim brojem ponavljajućih monomernih strukturnih jedinica, najčešće 2 do 20.

Na osnovu broja strukturalnih ponavljajućih jedinica polimeri se dele na **homopolimere i kopolimere (heteropolimere)**.

Homopolimer je sastavljen od samo jedne vrste monomera (**mer-a**), a **kopolimer** je polimerni molekul sa više vrsta mer-a (tj. kopolimeri nastaju reakcijom više različitih monomera)



Osnovni pojmovi.

Razlikovati polimere od koloida

Fizičke karakteristike kao što su sedimentacija, difuzija i rasejanje svetlosti pokazuju i koloidi i rastvori polimera. Međutim, **polimeri (makromolekuli) nisu molekulski agregati** već se formiraju u reakcijama polimerizacije **kovalentnim vezivanjem velikog broja malih molekula- monomernih, ponavljajućih jedinica**, iste ili različite vrste. Promenom rastvarača može doći do promena pojedinih osobina makromolekula, ali ne i do raspada njegove strukture. Samo raskidanje kovalentne veze između monomernih jedinica može dovesti do razlaganja makromolekula.

MONOMER (G:*monos* = jedan; *meros* = deo)

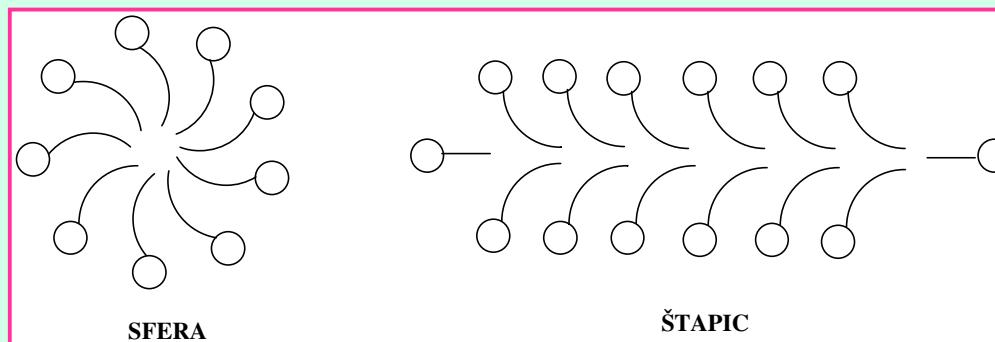
Broj monomernih jedinica po polimernom molekulu zove se **stepen polimerizacije**.

Makromonomeri su veliki monomerni molekuli (ali manji od polimera).

Osnovni pojmovi.

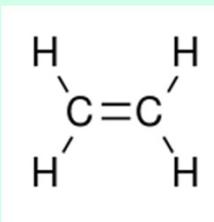
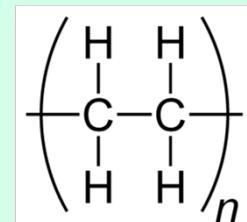
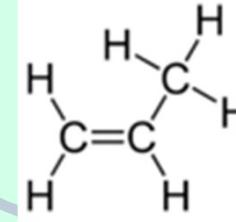
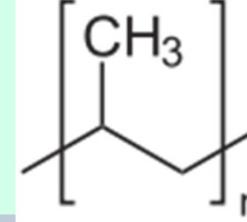
Disperzni sistemi u kojima čestice dispergovane faze imaju dimenzije od **1 do 100 nm** predstavljaju **koloidne sisteme (koloide)**. S obzirom da i polimeri (makromolekuli) predstavljaju čestice čije su dimenzije u ovom rangu, rastvori polimera često se ponašaju slično koloidima (rasejanje svetlosti).

Koloidne čestice predstavljaju grupacije (aggregate) malih molekula vezanih slabim privlačnim silama, kao što su van der Waals-ove sile, a ne kovalentnim kao što je to slučaj kod polimera. Stepen agregacije kod koloida zavisi od fizičke sredine, posebno od prirode rastvarača. Promena rastvarača može izazvati raspad koloida.



Primeri koloidnih čestica-miceli u obliku sfera i štapića

POLIMERI u svakodnevnom životu

MONOMER(I)	POLIMER	PRIMENA i identifikacioni kod
Etilen (eten) 	Polietilen 	     LDPE
Propilen (propen) 	Polipropilen 	    PP

Polimeri u svakodnevnom životu

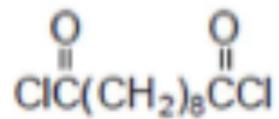
MONOMER(I)	POLIMER	PRIMENA i identifikacioni kod
Etilen glikol Tereftalna kiselina 	Poli(etilen tereftalat) 	 PET
Stiren 	Polistiren 	 PS

Polimeri u svakodnevnom životu

MONOMER(I)

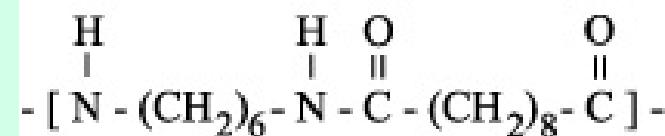
Za najlon-6,10:

Sebacoil hlorid

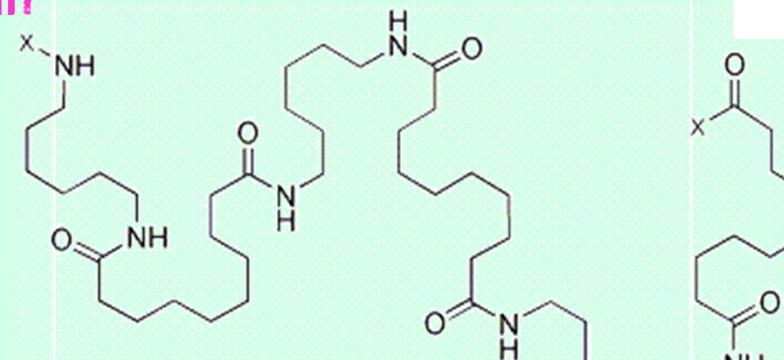
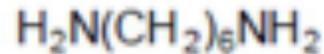


Najlon

Najlon-6,10



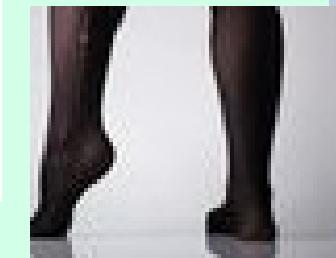
Heksametilendiamin



POLIMER

PRIMENA

Električni izolatori (najlon 6,10)

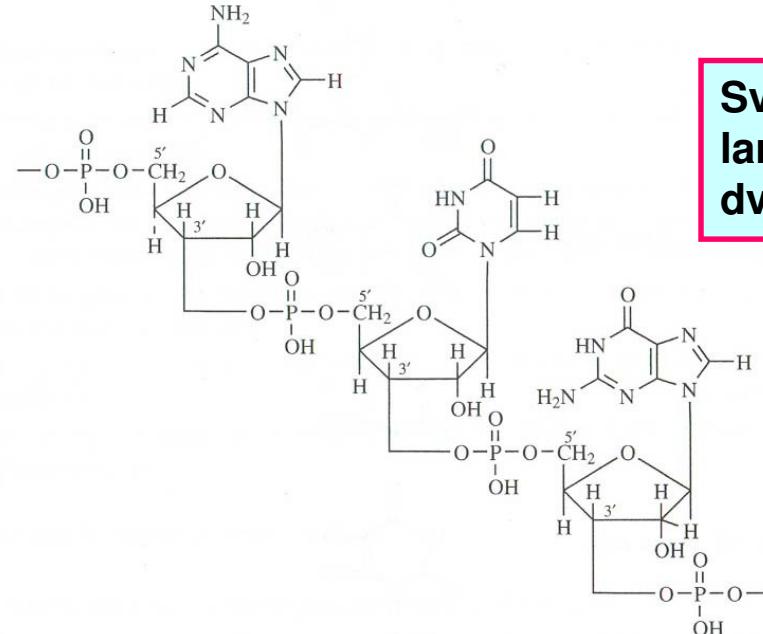


Polimeri u svakodnevnom životu

MONOMER(I)	POLIMER	PRIMENA
Izopren	Gume Poliiizopren	 
Izobuten i izopren	Butil guma	 
Stiren i butadien	Stiren-butadien guma	 
Butadien	Polibutadien	

Makromolekuli u našem organizmu

Deoksiribonukleinska kiselina (DNA)



Svaki DNK makromolekul se sastoji od dva lanca, povezana vodoničnim vezama u dvostruki heliks.

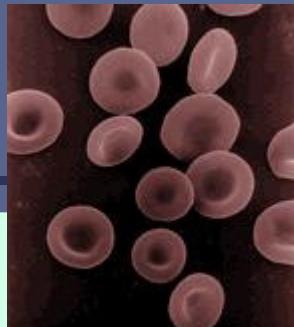
Ćelija je osnovna jedinica života, a **DNA** se nalazi u jedru ćelije i služi da skladišti praktično sve informacije neophodne za funkcije ćelija, pre svega skladišti informacije o strukturi proteina (enzima). Ribonukleinska kiselina (**RNA**) je jednolančana, strukturno slična molekulu DNA i služi za **prenos informacija** koje su uskladištene u DNA do npr. mesta gde se sintetiše protein u ćeliji.

Genetska oštećenja su u stvari oštećenja na DNA.

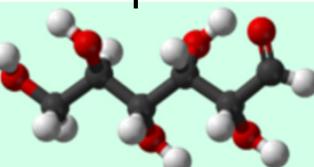
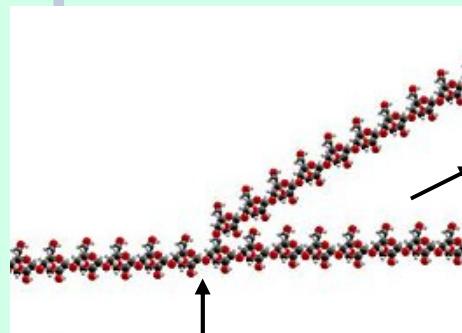
Polimerizacija i razgradnja makromolekula se stalno dešavaju u organizmu.

Makromolekuli u našem organizmu

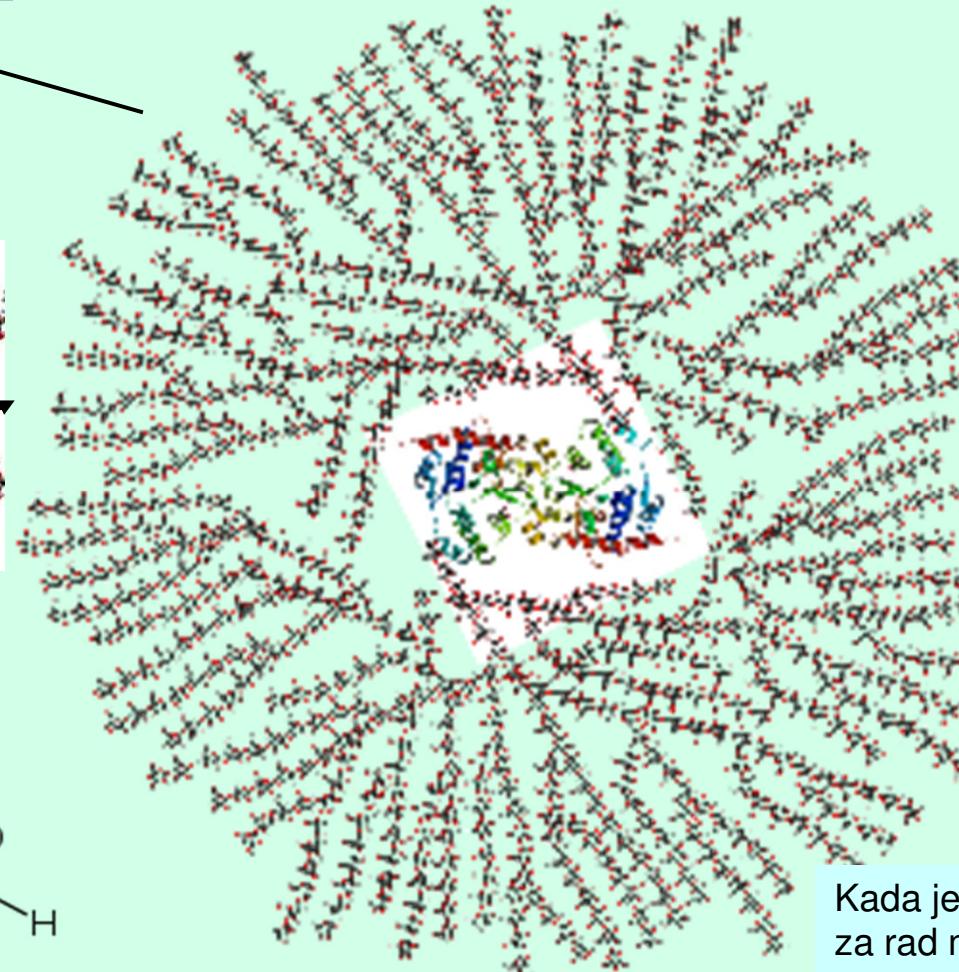
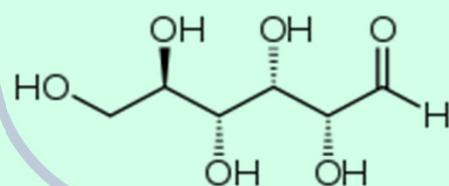
Glikogen



eritrociti



Glukoza

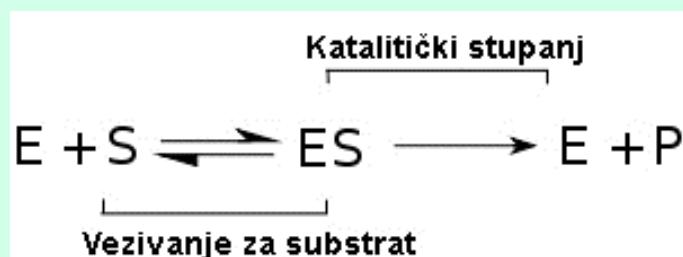


Glikogen je **razgranati polisaharid**. Jedna globula glikogena sadrži oko 30 000 jedinica **glukoze**. U jezgru je protein **glikogenin** koji katalizuje pretvaranje **glukoze u glikogen**. Glikogen se nalazi u **mišićima, jetri i crvenim krvnim zrcnicima** (eritrocitima).

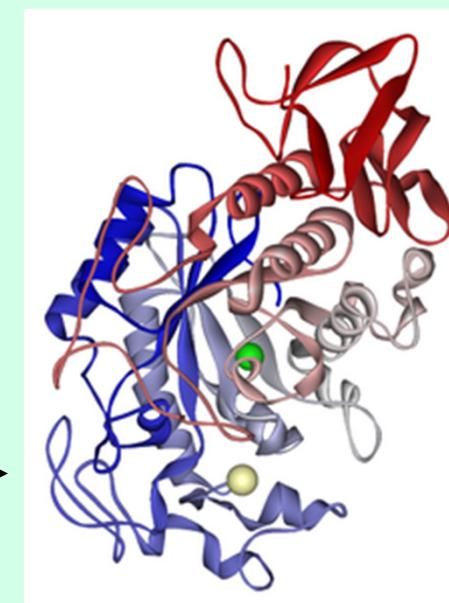
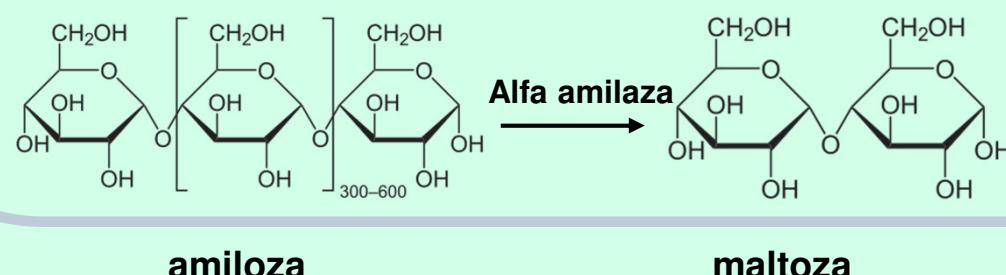
Kada je potrebna dodatna energija za rad mišića glikogen se razlaže na manje molekule glukoze koji dalje učestvuju u procesima koji daju tu dodatnu energiju.

Makromolekuli u našem organizmu

Enzimi su **proteini** koji imaju ulogu katalizatora mnogih metaboličkih reakcija u živom organizmu (od varenja hrane do sinteze DNA)



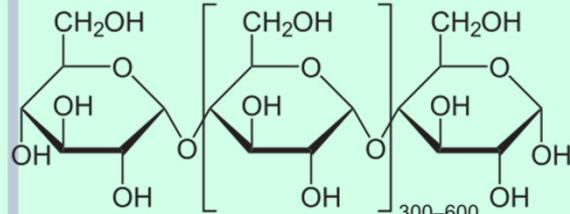
Enzim alfa amilaza funkcioniše samo u prisustvu Ca jona (žuta kuglica na slici desno). Zelena kuglica je hloridni jon. Alfa amilaza deluje na različitim lokacijama duž lanca ugljenog hidrata, čime se dobijaju mali molekuli (npr. iz polisaharida amiloze se dobija disaharid maltoza; amiloza je komponenta skroba).



Alfa amilaza

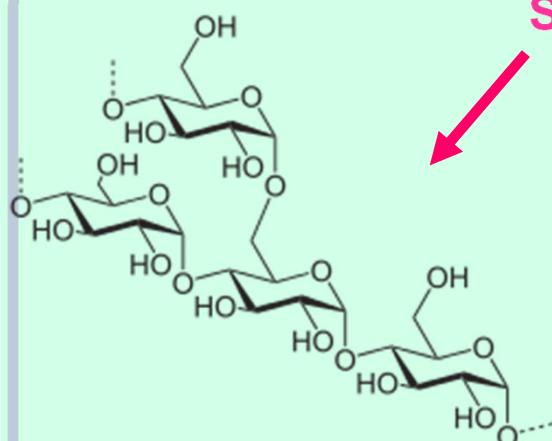
Makromolekuli koje unosimo u organizam hranom

Polisaharidi: skrob, celuloza



Amiloza

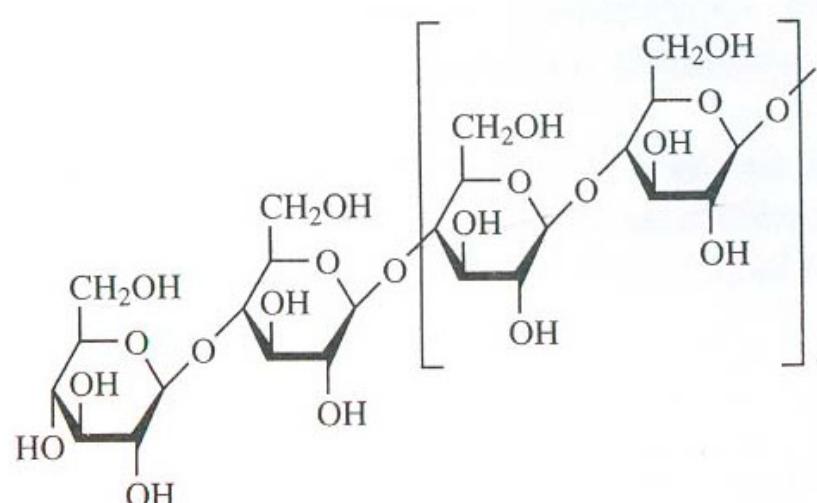
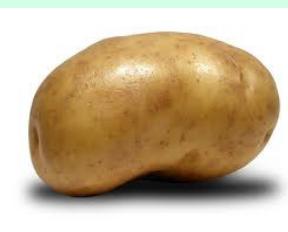
Skrob i celuloza su
homopolimeri glukoze



Amilopektin

Ugljeni hidrati (šećeri) dele se na:

- Monosaharide (glukoza)
- Disaharide (maltoza)
- Oligosaharide
- Polisaharide



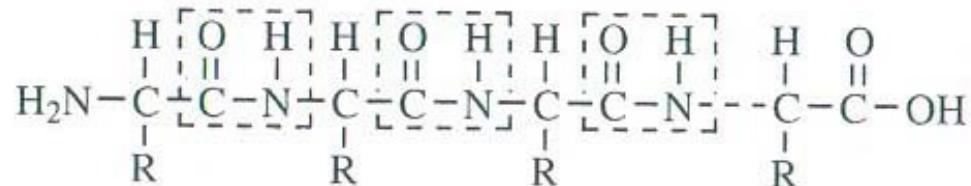
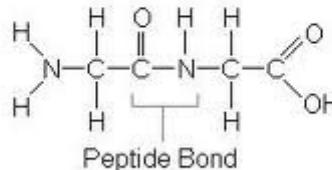
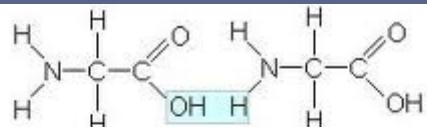
CELULOZA



Makromolekuli koje unosimo u organizam hranom

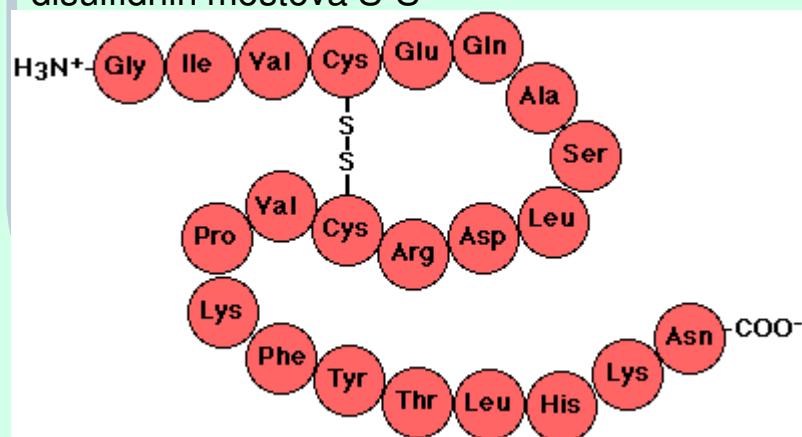
Proteini: iz jaja, mesa, soje

Proteni su polipeptidi koji sadrže veliki broj različitih aminokiselina

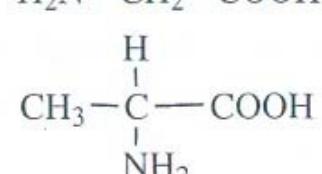


Primarna struktura proteina

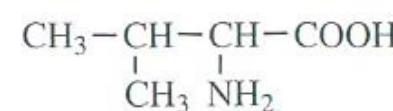
je redosled aminokiselina (sekvenca) i lokacija disulfidnih mostova S-S



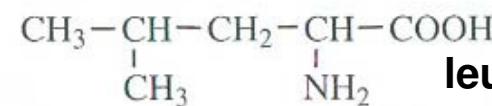
glicin



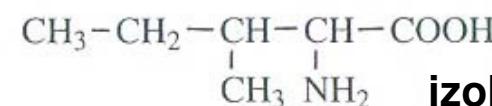
alanin



valin



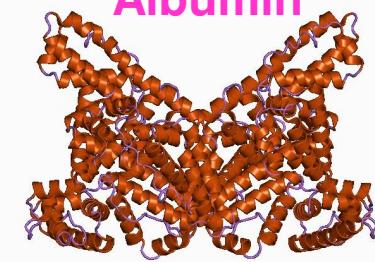
leucin



izoleucin

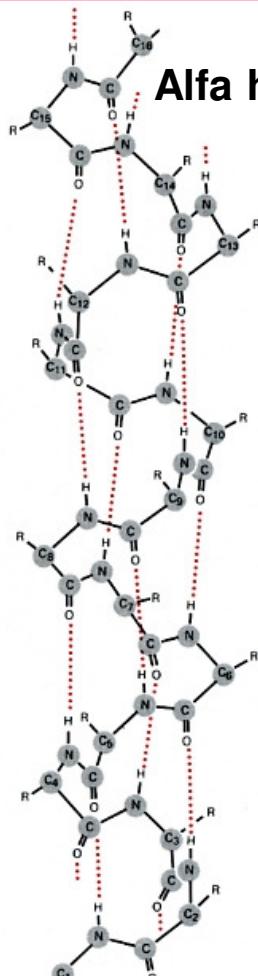


Albumin

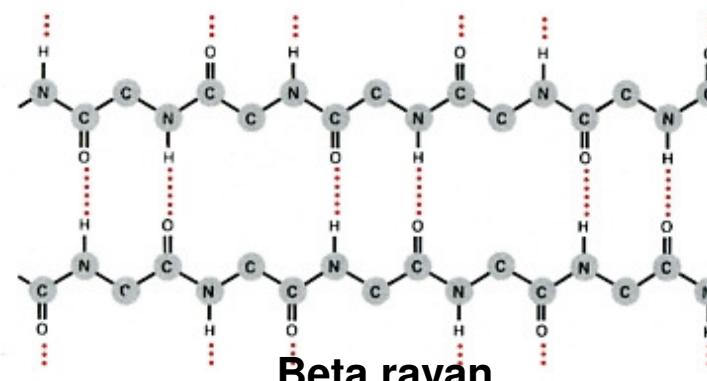


Albumin je glavni protein **krvne plazme** ljudi. On reguliše osmotski pritisak krvi. Vezuje vodu, katjone, masne kiseline, transportuje hormone, bilirubin i dr. Nalazi se u belancetu jajeta. To je globularni protein

Sekundarna struktura proteina



Alfa heliks

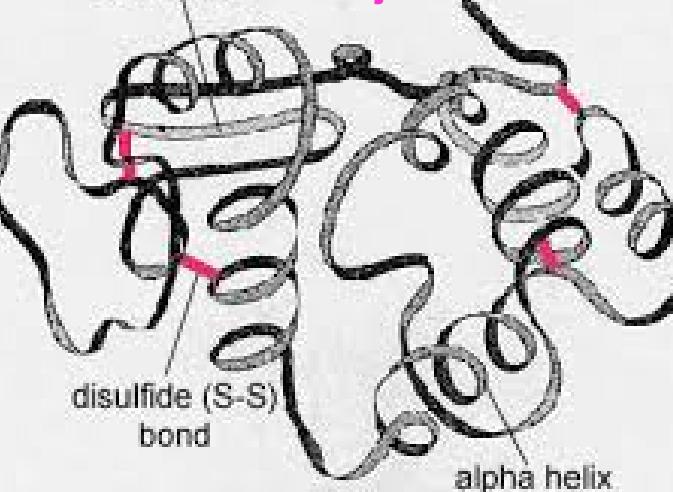


Beta ravan

Sekundarna struktura-
uredjenje aminokiselina u
lokalizovanom regionu
proteinskog molekula, tj.
3D oblik pojedinih
segmenata proteinskog
makromolekula

Tercijerna struktura odnosi
se na 3D strukturu celog
polipeptidnog lanca, od nje
zavisi funkcija proteina, i ako
se ona naruši protein je
denaturisan, gubi svoju
aktivnost (npr. denaturisani
enzim gubi svoju kataliticku
aktivnost). Albumin se
kuvanjem jajeta denaturiše.

beta sheet Tercijerna struktura



disulfide (S-S)
bond

alpha helix



Kvaternarna struktura

Kvaternarnu strukturu definišu dva ili više polipeptidnih lanaca koji se drže zajedno nekovalentnim interakcijama

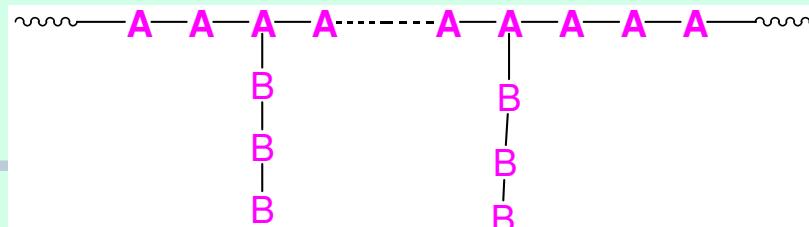
Kopolimeri

Klasifikacija **kopolimera** prema redosledu ugradnje molekula monomera u makromolekulski lanac:

- **nasumični (statistički)** kopolimeri- kod kojih su ostaci monomera A i B u makro-molekulskom lancu nasumično raspoređeni:
$$A-B-B-A-A-B-B-B-A-B-A-B-A-A\dots$$
- **alternirajući** kopolimeri- koji nastaju naizmeničnim povezivanjem dve vrste monomera A i B:
$$A-B-A-B-A-B-A-\dots$$
- **blok-kopolimeri**- kod kojih se veći broj (blok) jedne vrste monomera smenjuje sa blokom druge vrste monomera:



- **kalemljeni kopolimeri (graft-kopolimeri)**- koji nastaju tako što se na duži makromolekulski lanac nastao od jedne vrste monomera kaleme (vežu) najčešće kratki makromolekulski lanci nastali od druge vrste monomera.



U osnovi postoje dve vrste polimera: prirodni i sintetički polimeri

Prirodni polimeri se dele na:

-**prirodne organske polimere (biološke): celuloza, skrob, proteini, nukleinske kiseline, prirodni kaučuk i dr. i**

-**prirodne neorganske polimere: alumosilikati.**

U sintetičkim polimerima prisutan je mali broj tipova ponavljajućih monomernih strukturalnih jedinica (obično 1 do 2 u lancu).

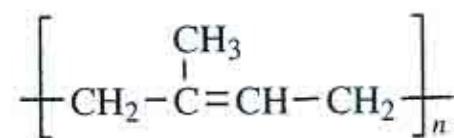
Biološki polimeri sadrže više različitih tipova monomernih ponavljajućih strukturalnih jedinica, posebno proteini i enzimi.

Sintetički polimeri imaju **fleksibilne lance**, makromolekuli obično nisu kruti.
Biološki polimerni lanci (biomakromolekuli) su najčešće kruti.

Prirodna guma- poli(izopren)



Kaučukovo drvo
(Brazil, Indija)

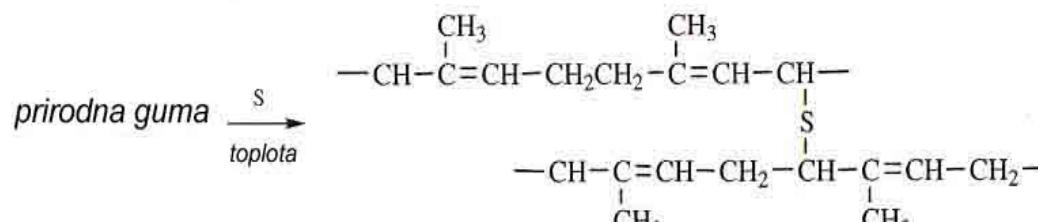


Prirodna guma-poliizopren
-nema svojstvo elastičnosti.

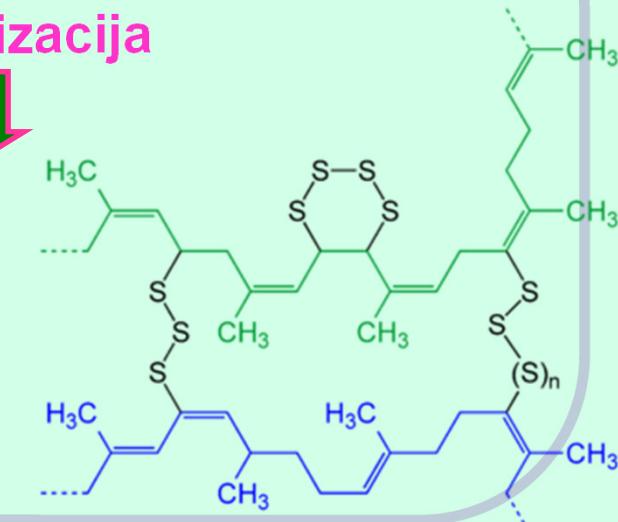


Lateks- emulzija
kapljica polimera u vodi

Proces zagrevanja gume sa sumporom kojim se postiže **umrežavanje** zove se **vulkanizacija**. Jedinstveno svojstvo gume je njihova **trodimenzionalna mreža**, nastala unakrsnim povezivanjem polimernih molekula. Mreža je odgovorna za **elastičnost** gume: **njenu sposobnost da se vrati u početno stanje nakon deformacije.**



Vulkanizacija



1830. god. Charles Goodyear i Thomas Hancock

Sintetički polimeri- podela prema poreklu

- Sintetički organski** polimeri (polietilen, polistiren)
- Sintetički neorganski** polimeri (polifosfati, polisilikati)
- Sintetički elementorganski** polimeri (polisilosani)
- Modifikovani sintetički** polimeri (jonoizmenjivačke smole)
- **Modifikovani prirodni** polimeri (estri i etri celuloze, karboksimetilceluloza)

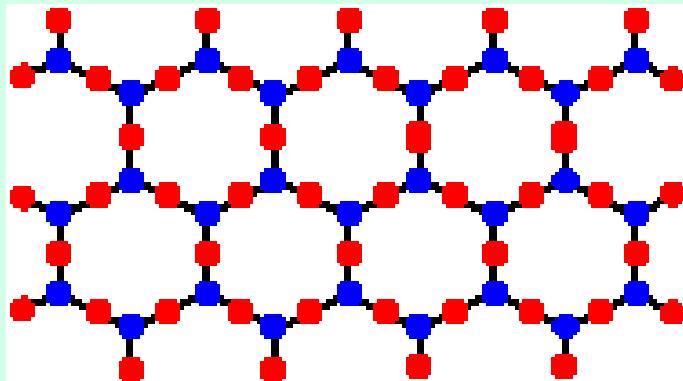
Tipovi monomera za sintetičke polimere

Monomeri se mogu na osnovu strukture podeliti u tri grupe:

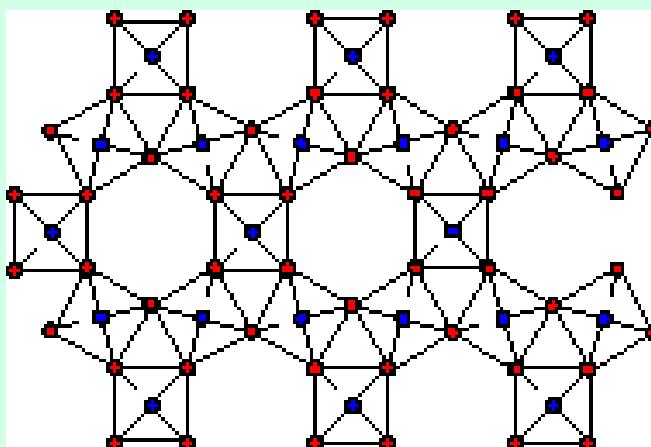
- monomeri koji imaju **dve ili više funkcionalnih grupa** (hidroksi-kiseline, diamini, dikarboksilne kiseline)
- monomeri **sa nezasićenim vezama** (etilen, 1,3-butadien, formaldehid, acetilen)
- **heterociklični monomeri** (etilen-oksid, tetrahidrofuran, ϵ -kaprolaktam)

Sintetički polimeri

Sintetički neorganski polimeri: polifosfati, polisilikati



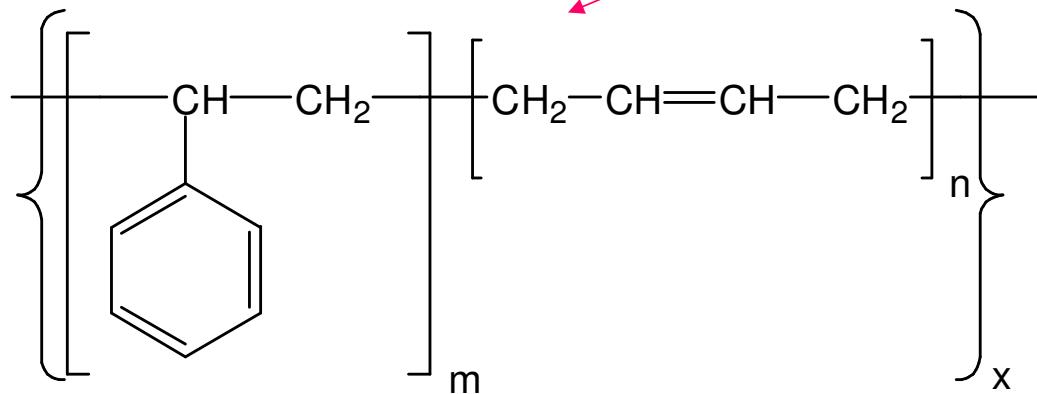
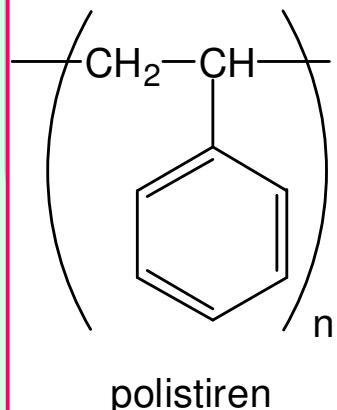
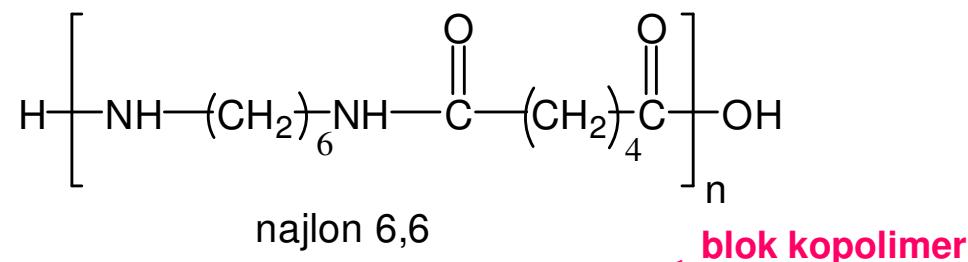
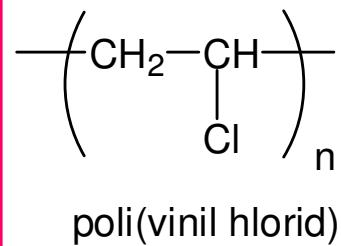
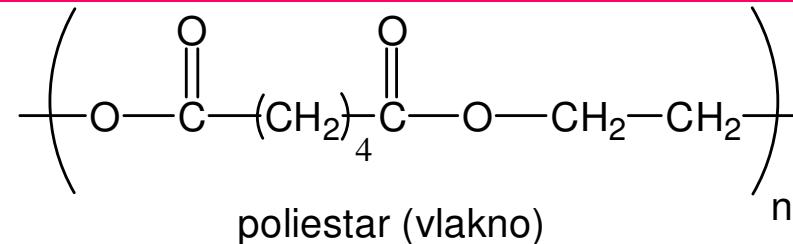
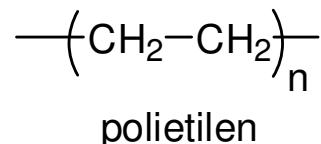
2D- polisilikat, formula $[Si_4O_{10}]_n^{4n-}$



3D-polisilikat (umreženi)
monomerna jedinica SiO_4
svaki Si je spojen sa 4 druga Si atoma preko vezujućih kiseonika

Sintetički polimeri

Sintetički organski polimeri

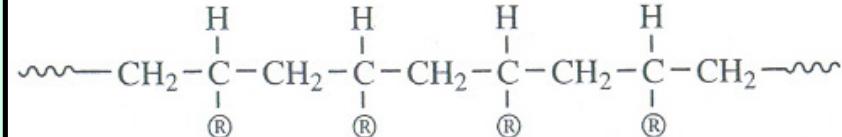
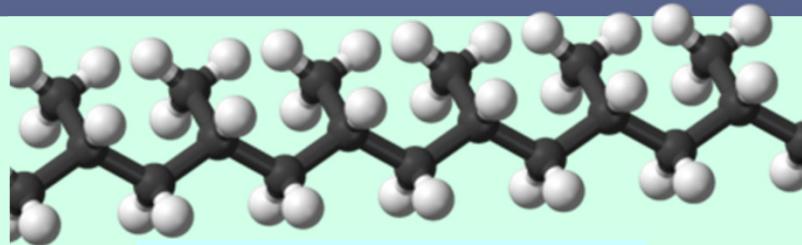


stiren-butadien guma (SBR) = kopolimer od 30% stirena i 70% butadiena

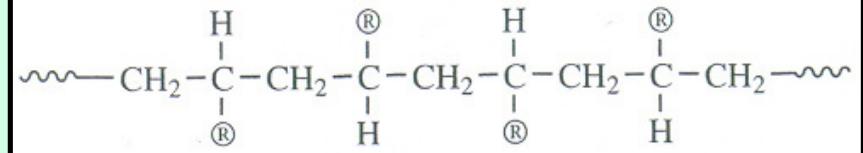
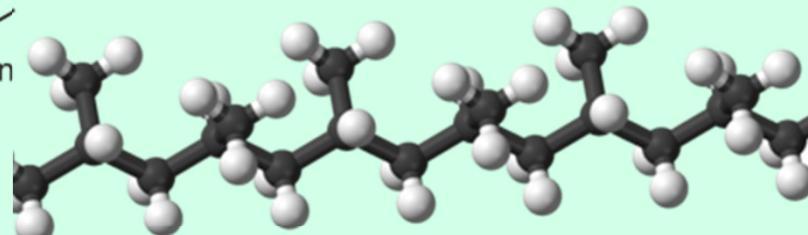
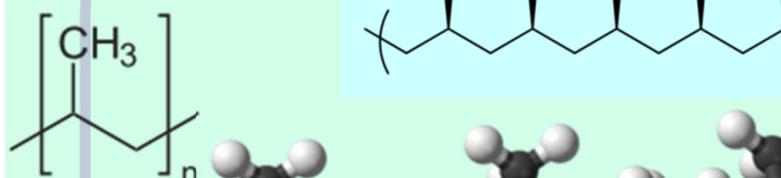
blok kopolimer

Podela sintetičkih polimera prema konfiguraciji lanca

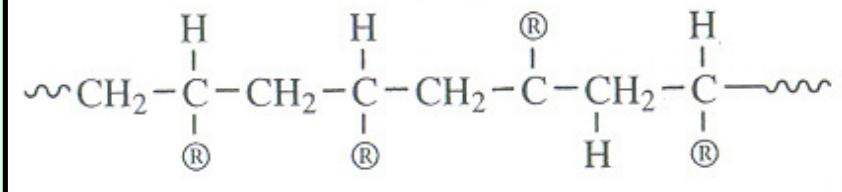
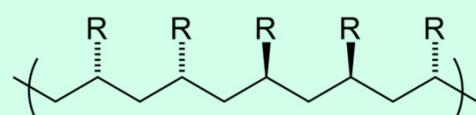
Sintetički polimeri mogu imati različite **konfiguracije** lanaca tj. prostorni raspored atoma (supstituenata) duž makromolekulskega lanca, na osnovu čega se dele na **ataktične, izotaktične i sindiotaktične** polimere.



Izotaktični polipropilen ($T_t = 160-166 \text{ }^\circ\text{C}$)



Sindiotaktični polipropilen ($T_t = 130 \text{ }^\circ\text{C}$)



Ataktični polipropilen

Ataktični polimeri teško kristalizuju, amorfni su, lošijih mehaničkih osobina

Sintetički polimeri koji se industrijski proizvode u velikim količinama

Plastični materijali

- **termoočvršćavajući polimeri** (fenol-formaldehidne smole, karbamidne smole, nezasićeni poliestri, alkidne i epoksidne smole), koji očvršćavaju za vreme prerade pri povišenoj temperaturi usled ireverzibilnog gustog **umrežavanja oligomera**. Proizvodi koji nastaju više se **ne mogu topiti i menjati preradom dobijeni oblik, ne bubre i ne rastvaraju se, pri sobnoj temperaturi su tvrdi i krti.**
- **termoplastični materijali** (polietileni, polistiren, polipropilen, poli(vinil-hlorid), poliamidi, poli(metil-metakrilat), polikarbonati, polioksimetilen, poli(etilen-tereftalat), poliimidni) koji se sastoje od linearnih i razgranatih makromolekula. Ovi **amorfni i delimično kristalni polimerni materijali pri povišenju temperature omekšavaju i prelaze u tečno stanje – rastop. U stanju rastopa mogu se lako oblikovati, a pri hlađenju zadržavaju dobijeni oblik. Operacija topljenja i oblikovanja se može ponavljati više puta.**

Sintetička vlakna

- **Celulozni materijali** (rayon i celulozni acetat)
- **Necelulozni materijali** (poliestri i najlon)

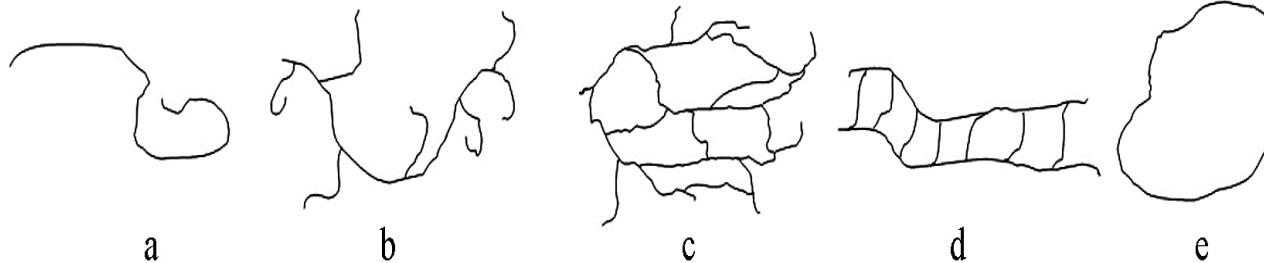
Elastomeri

- Polimerni materijali koji se odlikuju **visokom elastičnošću** (prirodni i sintetički gumeni materijali, stiren-butadien kopolimer, polibutadien, etilen-propilen kopolimer). Elastomeri su **slabo umreženi** linearni makromolekuli u **amorfnom stanju**, kao što su vulkanizovani prirodni i sintetički kaučuci. Posebnu grupu elastomera čine termoplastični elastomeri (blok-kopolimeri stirena i butadiena, poliuretani i poliestarski blok-kopolimeri).

Podela sintetičkih polimera na osnovu mehanizma reakcije polimerizacije

- Polimeri nastali u **lančanim reakcijama polimerizacije**
- Polimeri nastali **stupnjevitim reakcijama polimerizacije:**
polikondenzacijom i poliadicijom
- Polimeri nastali **nestandardnim reakcijama polimerizacije**

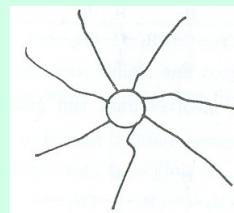
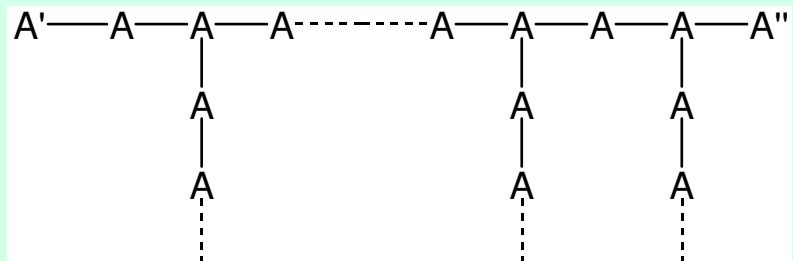
Podela polimera na osnovu strukture molekula, u smislu topologije:



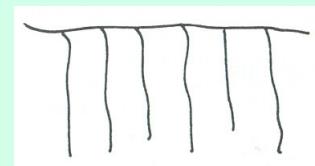
Različite strukture (topologije) polimernih molekula: (a) *linearni*, (b) *razgranati*, (c) *umreženi*, (d) *lestvičasti*, (e) *ciklični*.

Linearan: $A'—(A)_{x-2}—A''$ **A i A'** su terminalne grupe, x = stepen polimerizacije

Razgranat

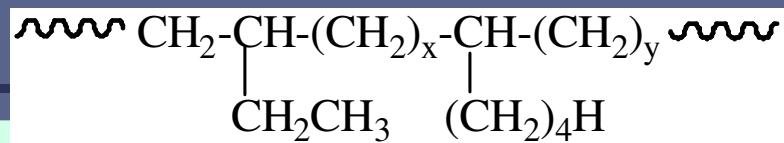


zvezda

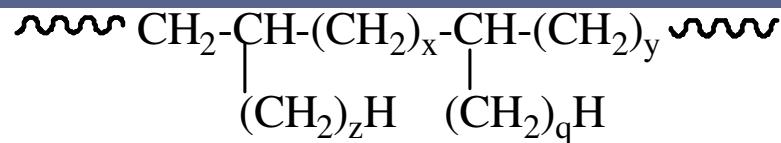


češalj

Grane su rezultat sporednih reakcija, kao na primer u slobodno-radikalској полимеризацији етилена:

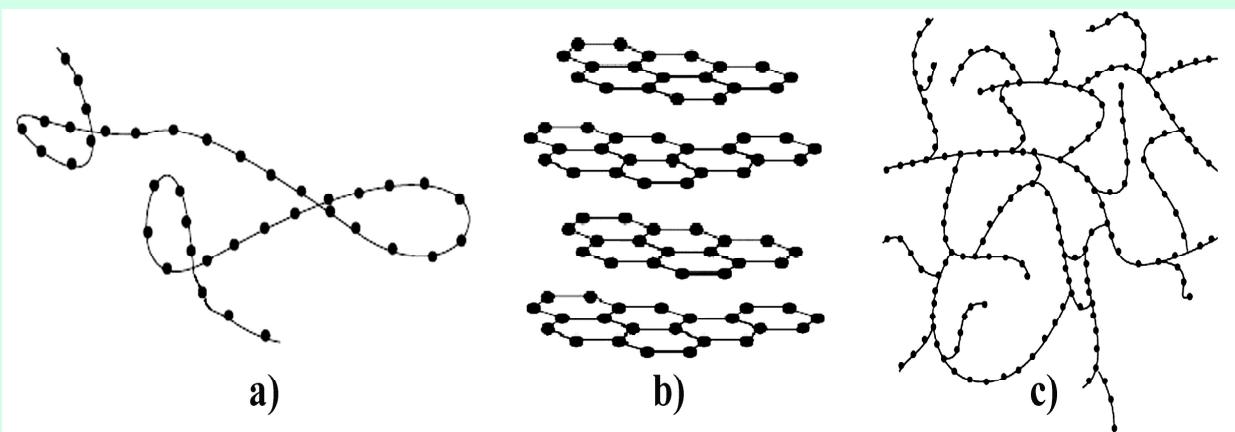


kratko-lancane grane
($x, y \gg 1$)



dugo-lancane grane
($x, y, z, q \gg 1$)

Podela polimera po dimenzionalnosti strukture:



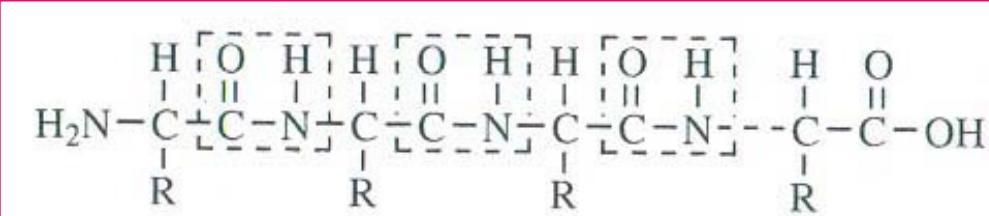
Shematski prikaz a) jednodimenzionalnog (linearnog, b) dvodimenzionalnog (grafit) i c) trodimenzionalnog polimera.

Biološki polimeri

Biološki polimeri se sastoje od **aminokiselina** (proteini i polipeptidi), **nukleotida** (nukleinske kiseline), ili **monosaharida** (polisaharidi).

Proteini i polipeptidi

Aminokiseline se vezuju **peptidnom vezom**, koja predstavlja **amidnu vezu** između amino grupe jednog molekula i karboksilne grupe drugog molekula.



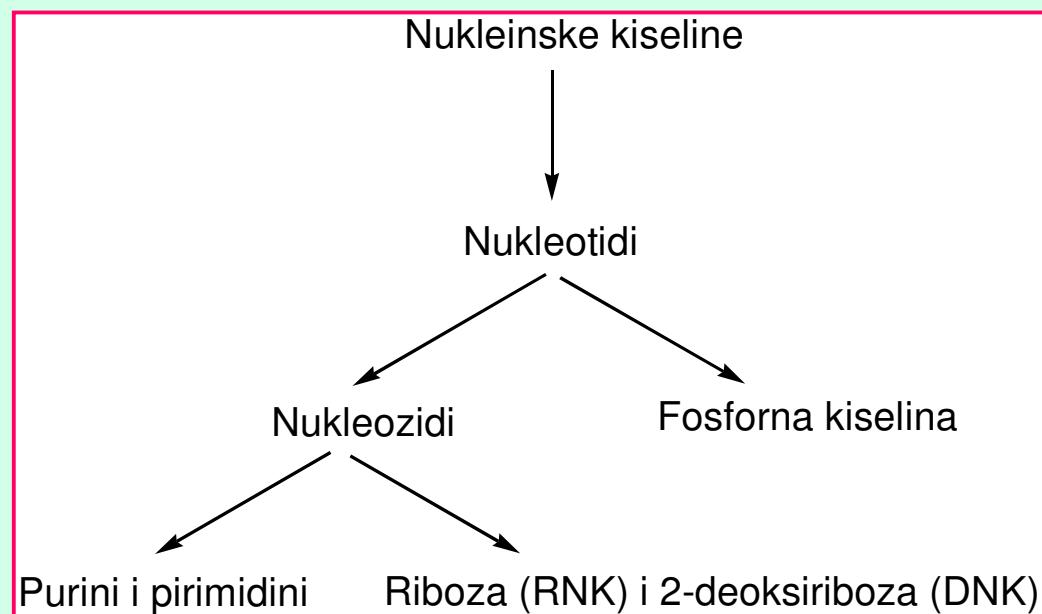
polipeptid

Proteni su **polipeptidi** koji sadrže veliki broj različitih aminokiselina, koje mogu biti alifatične (glicin, alanin, valin,...), aromatične, heterociklične, hidroksi-. Proteini sa katalitičkim delovanjem zovu se **enzimi**.

Hormoni, kao što je insulin, su takođe polipeptidi.

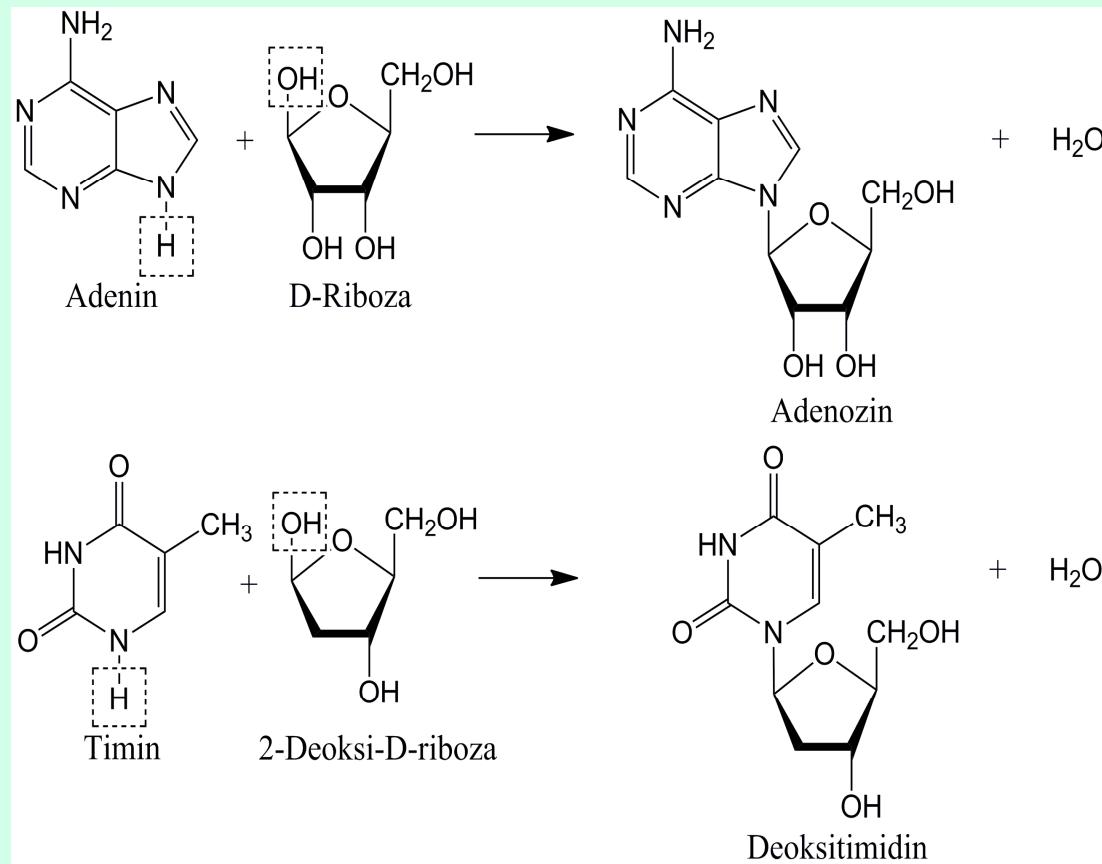
Nukleinske kiseline- ribonukleinske (RNK) i dezoksiribonukleinske (DNK)

Nukleinske kiseline se sastoje od nukleotida, koji se sastoje od nukleozida.

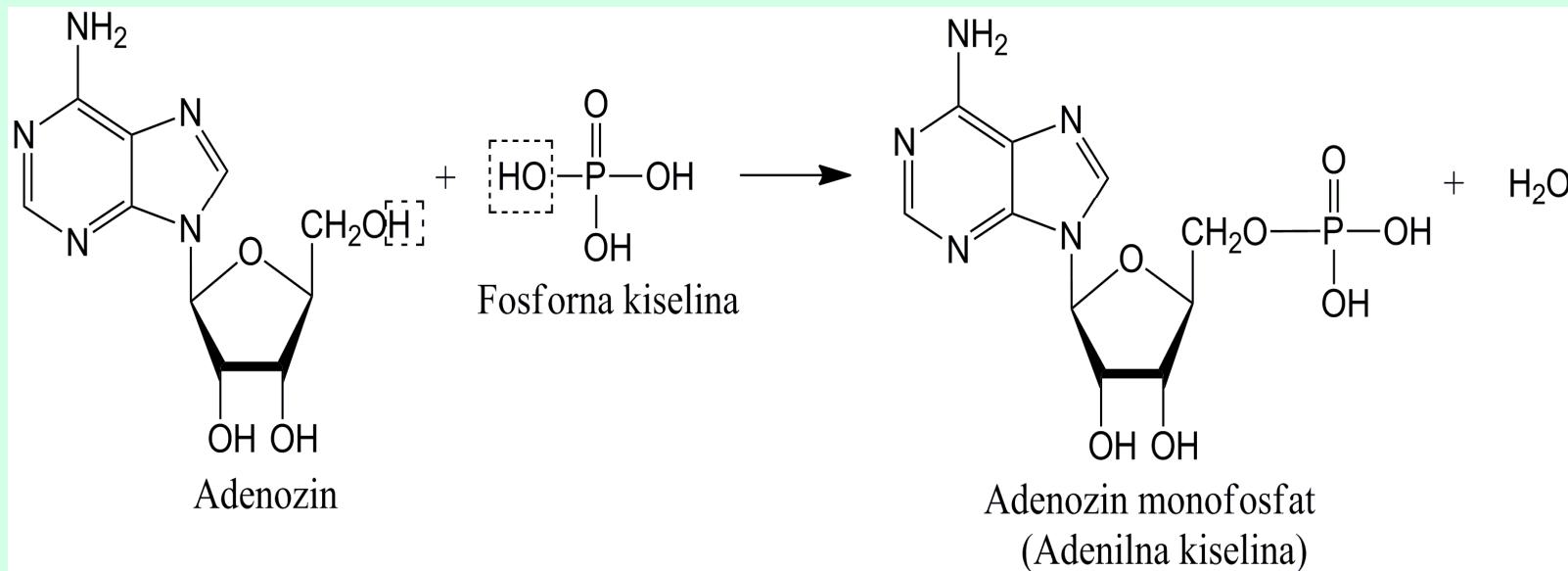


Nukleinske kiseline

Formiranje nukleozida: reakcija purinske ili pirimidinske baze sa šećerom (D-riboza u RNK ili 2-deoksi-D-riboza u DNK):

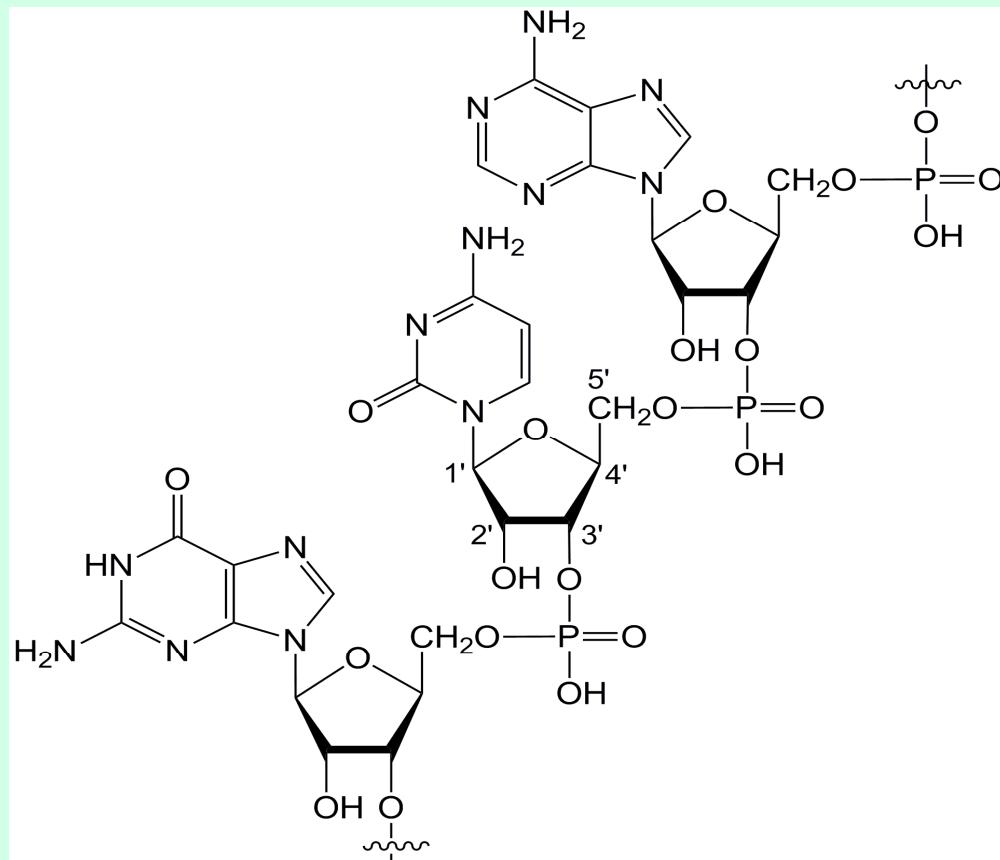


Formiranje nukleotida: nukleozid + fosforna kiselina



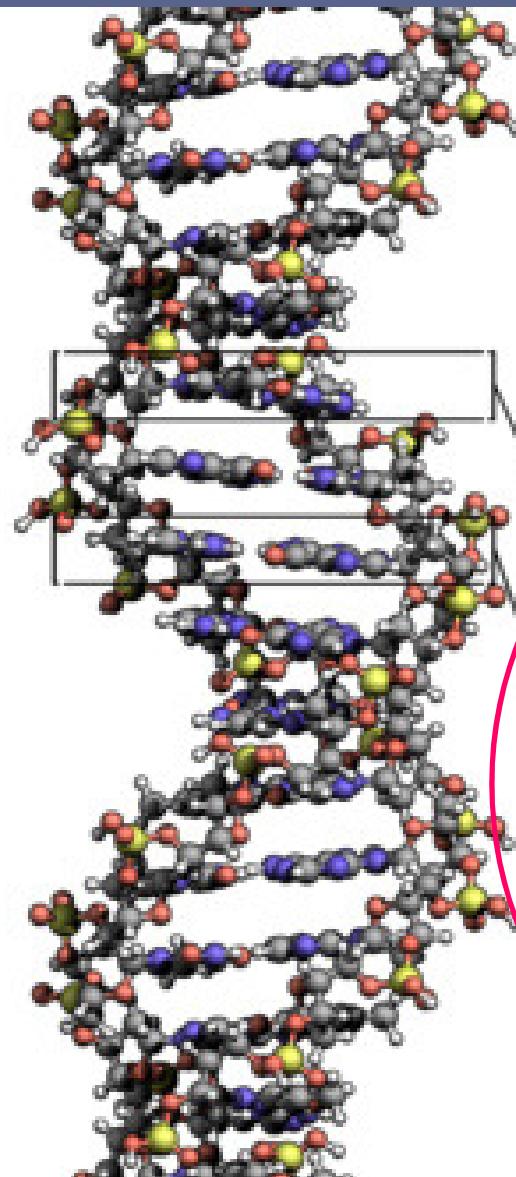
Nukleinske kiseline

Nukleotidi su u deoksiribonukleinskim kiselinama (DNK i RNK) povezani fosfodiesterским vezama preko šećernih komponenti (3',5' ili 5',3').

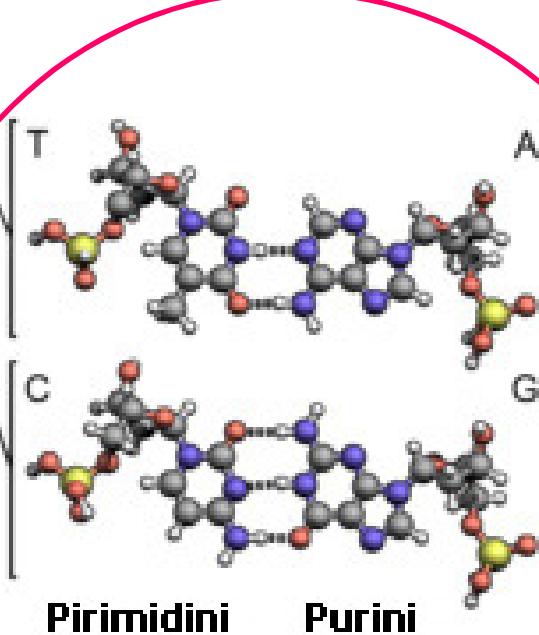
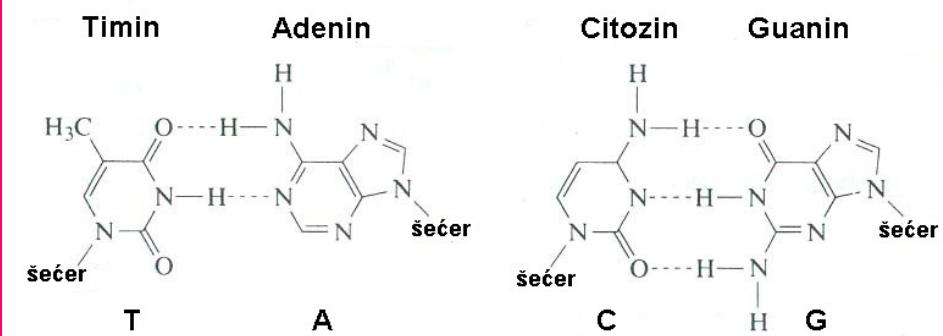


DNK i RNK

Svaki DNK molekul se sastoji od dva lanca, uvijena u dvostruki heliks (Watson-Crick model), povezana vodoničnim vezama izmedju dva para baza (adenin-timin, guanin-citozin).



• H
• O
• N
• C
• P



Ribonukleinske kiseline (RNK) su jednolančane. One sadrže šećer ribozu

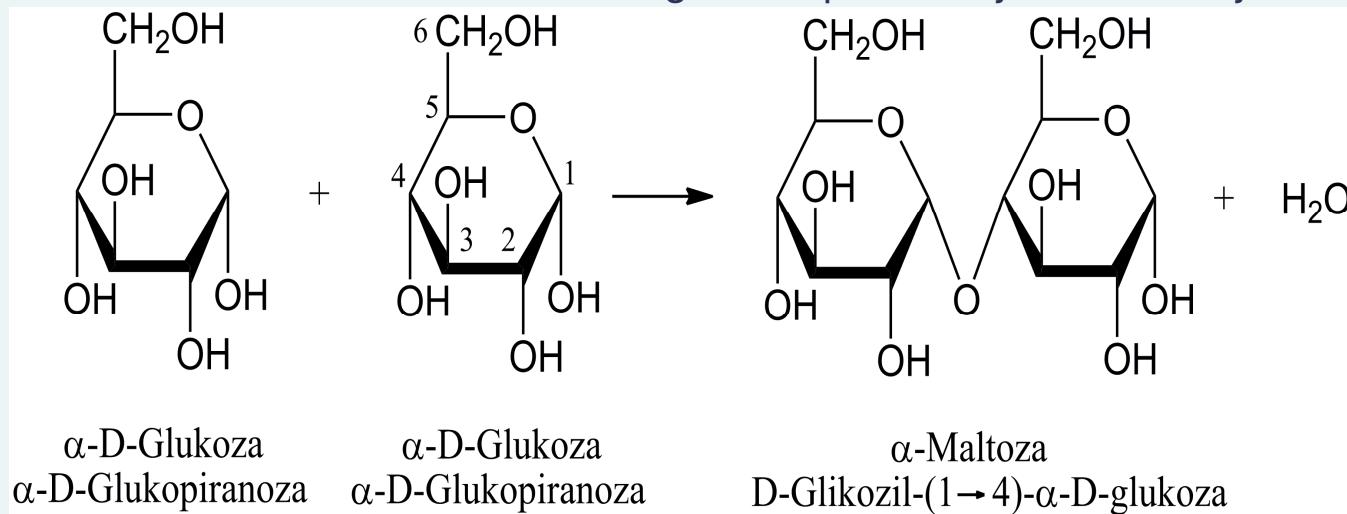
Polisaharidi

Ugljeni hidrati (šećeri) dele se na monosaharide (glukoza), disaharide (maltoza), oligosaharide i polisaharide.

Polisaharidi (polimerni šećeri, polimerni ugljeni hidrati) su makromolekuli velikih relativnih molekulskih masa (25.000 – 15.000.000) izgrađeni od monosaharidnih strukturnih jedinica koje su povezane acetalnim vezama.

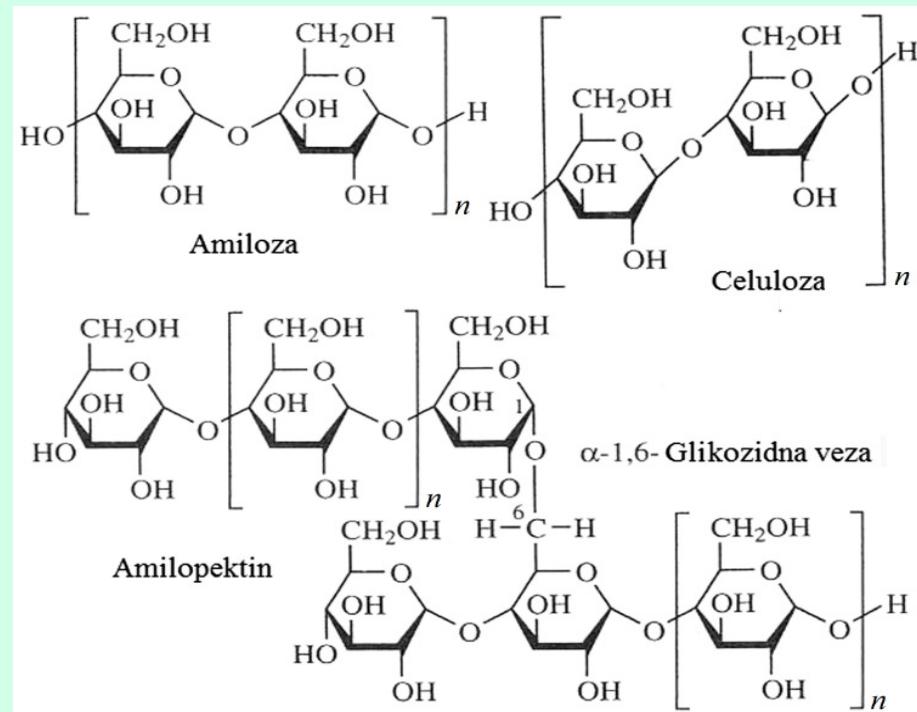
Najpoznatiji polisaharidi su **tri homopolimera glukoze: skrob, glikogen i celuloza**.

Nastanak disaharida α -maltoze iz α -D-glukoze prikazan je sledećom jednačinom:



Celuloza, skrob (amiloza i amilopektin) i glikogen

Celuloza je vlaknasti ugljeni hidrat sastavljen od lanaca D-glukoze povezane β -1,4-glikozidnim vezama.



Skrob je biljnog porekla i predstavlja smesu dva polimera: amiloza (α -1,4-glikozidne veze) i amilopektin (razgranati polisaharid sa α -1,4- i α -1,6-glikozidnim vezama).

Glikogen je životinjskog porekla, sličan je po strukturi amilopektinu, sa izraženijim grananjem.