ПОЛИМЕРЫ В МЕДИЦИНЕ...

Полимеры - высокомолекулярные соединения (ВМС), вещества с высокой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нес­кольких миллионов), в которых атомы, соединенные химическими связями, образуют линейные или разветвленные цепи, а также пространственные трехмерные структуры. К полимерам относятся многочисленные природные соединения: белки, нуклеиновые кис­лоты, целлюлоза, крахмал, каучук и другие органические ве­щества. Большое число ВМС получают синтетическим путем на ос­нове простейших соединений и элементов нефтяного, углехими­ческого, лесохимического и минерального происхождения в ре­зультате реакций полимеризации, поликонденсации и химических превращений одних полимеров (природных и синтетических) в другие. Особую группу составляют неорганические полимеры (пластичная сера, силикаты и др.).

В зависимости от строения основной цепи ВМС делятся на линейные, разветвленные и трехмерные (пространственные) структуры. Линейные и разветвленные цепи можно превратить в трехмерные действием химических агентов, света и радиации, а также путем "сшивания" (вулканизации). В качестве примеров можно привести вулканизацию каучука,отвердение фенолформаль­дегидных, эпоксидных и полиэфирных смол, образование прочных пленок и покрытий из высыхающих масел, природных смол, эпок­сидов и др.

Линейные ВМС могут иметь как кристаллическую, так и аморфную (стеклообразную) структуру. Разветвленные и трехмер­ные полимеры, как правило, являются аморфными. При нагревании они переходят в высокоэластическое состояние подобно каучуку, резине и другим эластомерам. При действии особо высоких температур, окислителей, кислот и щелочей органические и элемен­тоорганические ВМС подвергаются постепенному разложению, об­разуя газообразные, жидкие и твердые (коксы) соединения.

Физико-механические свойства линейных и разветвленных полимеров во многом связаны с межмолекулярным взаимодействием за счет сил побочных валентностей. Так, например, молекулы целлюлозы взаимодействуют между собой по всей длине молекул, и это явление обеспечивает высокую прочность целлюлозных во­локон. А разветвленные молекулы крахмала взаимодействуют лишь отдельными участками, поэтому не способны образовывать проч­ные волокна. Особенно прочные волокна дают многие синтетичес­кие полимеры (полиамиды, полиэфиры, полипропилен и др.), ли­нейные молекулы которых расположены вдоль оси растяжения.

Трехмерные структуры могут лишь временно деформироваться

при растяжении, если они имеют сравнительно редкую сетку (по­добно резине), а при наличии густой пространственной сетки они бывают упругими или хрупкими в зависимости от строения. ВМС делятся на две большие группы: гомоцепные, если цепь сос­тоит из одинаковых атомов (в том числе карбоцепные, состоящие только из углеродных атомов), и гетероцепные, когда цепь включает атомы разных элементов. Внутри этих групп полимеры подразделяются на классы в соответствии с принятыми в хими­ческой науке принципами.

Так, если в основную или боковые цепи входят металлы, сера, фосфор, кремний и др., полимеры относят к элементоорга­ническим соединениям.

Изучение ВМС началось лишь в XIX в., а принципы их стро­ения были установлены в 20-30-х. гг. XX в. В 1920 г. немецкий

ученый Г.Штаудингер, основываясь на теории химического строе­ния органических веществ, высказал гипотезу о "макромолеку­лярном" строении полимеров и связал с этим их физико-химичес­кие свойства (например, вязкость растворов). В дальнейшем разработка этой гипотезы привела к созданию теории строения макромолекул, на основе которой стал производиться синтез все новых и новых классов полимеров с заданными свойствами.

Развитию теории строения полимеров способствовали труды

С.В.Лебедева, П.П.Шорыгина, С.С.Медведева, В.А.Каргина, В.В.Коршака, У.Карозерса, П.Флори, Г.Марка и многих других ученых разных стран.

Полимерные материалы делят на три основные группы: плас­тические массы, каучуки, химические волокна. Они широко при­меняются во многих областях человеческой деятельности, удов­летворяя потребности различных отраслей промышленности, сель­ского хозяйства, медицины, культуры и быта.

Есть два типа химических реакций, приводящих к превраще­нию мономеров в полимеры: поликонденсация и полимеризация. Они отличаются химическим строением мономеров, закономернос­тями протекания процесса и, как правило, свойствами получае­мых продуктов.

Для поликонденсации необходимы мономеры, содержащие в каждой молекуле не менее двух реакционно-способных групп, например гликоли HO- R- OH, аминокислоты H N- R- COOH, диизо­цианаты OCN- R- NCO и т.д. Сам ход процесса поликонденсации многостадийный. Одна активная группа одной молекулы мономера

реагирует с одной группой другой молекулы - образуется димер опять с двумя активными группами. Например, химический синтез полиэфирного волокна лавсана из терефталевой кислоты и эти­ленгликоля начинается с такой реакции:

HOCH CH OH + HOOC - C H - COOH > HOCH CH - OOC - C H - ­COOH + H O

Димер реагирует далее с мономером или с димером, давая тример или тетрамер, и т.д. Иногда при таких процессах выде­ляются низкомолекулярные продукты (вода, аммиак и т.д.), иногда - нет. Прежде выделение побочных низкомолекулярных ве­ществ считали обязательным признаком реакции поликонденсации, но синтез высокомолекулярных соединений - полиуретанов пока­зывает, что этот признак совсем не обязательный:

HOCH CH OH + OCN - R - NCO > HOC H O - C - N - R - NCO II I

O H

Если реакцию вести достаточно долго, то теоретически все молекулы, находящиеся в реакционной среде, должны сконденси­роваться в одну сверхгигантскую макромолекулу. В действитель­ности так не происходит. Рост молекул прекращается значитель­но раньше. Причины различные: небольшой избыток одного моно­мера, наличие примесей, повышение вязкости среды и т.д. Нема­ловажную роль играет и то, что многие реакции поликонденсации обратимы.

Проходя через стадии ди-, три-, тетрамеров и т.д., моле­кулярная масса продукта нарастает медленно, и высокомолеку­лярные соединения- полимеры- обычно образуются лишь к концу процесса, при общем превращении 95-99% мономеров. Но зато химики могут приостановить процесс на промежуточной стадии и сформовать изделие сначала из легкоплавких олигомеров, а за­тем довести реакцию поликонденсации до конца и получить проч­ный, теплостойкий и нерастворимый продукт (особенно если в синтезе участвуют мономеры с тремя и более функциональными группами). Эта особенность поликонденсации широко используется в промышленности, например при синтезе и формовании пено­полиуретанов, фенолформальдегидных смол и других материалов, на основе которых получают пластические массы, и т.п.

Характерные особенности полимеризации в том, что прежде всего вступают в нее только мономеры, содержащие в молекуле двойную связь C=C, C=N или C=O, тройную связь либо цикличес­кую группировку, способную раскрываться. Для того чтобы моно­мер вступил в реакцию полимеризации, к нему надо добавить (или создать в его среде) инициирующий активный центр: сво­бодный радикал, активный ион или активный координационный комплекс. И наконец, еще одна специфическая особенность реак­ций полимеризации состоит в том, что присоединение молекул мономера к активному центру происходит медленнее, чем после­дующее наращивание полимерной цепи присоединением молекул мо­номера друг к другу.

В результате после введения активных центров в массу мо­номера, прервав реакцию в любой момент,можно найти там боль­шее или меньшее количество непрореагировавшего мономера и ка­кое-то количество высокомолекулярного полимера. Выделить из такой смеси ди-, три-, тетрамеры и прочие промежуточные про­дукты полимеризации обычно невозможно - их нет. Такие процес­сы называются цепными реакциями.

Хотя впервые полимеризация была описана еще в XIX в. как побочный процесс смолообразования при выделении некоторых ор­ганических веществ (стирола, формальдегида и др.), теорети­ческое объяснение ее механизма стало возможно лишь в 30-х. гг. нашего столетия, на основе созданной советским академиком Н.Н.Семеновым и английским ученым С.Хиншелвудом теории цепных процессов.

Есть и еще одно отличие полимеризации от поликонденса­ции: обычно полимеризационным путем получают полимеры из мо­номеров, содержащих лишь одну реакционноспособную группу: од­ну С=С связь, одну С=О группу и т.д. Типичные примеры - хими­ческие синтезы полиэтилена и полиформальдегида:

A + nH C = CH > A - /- CH - CH -/n- ...,

A + nH C = O - > A - / - CH - O -/n...,

где А - инициирующий активный центр, а n - число моно­мерных звеньев, образующих макромолекулу (обычно превышает несколько тысяч).

Для каждого мономера химикам приходится подбирать специ­альные инициирующие активные агенты: перекисные соединения, окислительно- восстановительные катализаторы и т.д.; опреде­лять условия проведения процесса: в массе мономера, в раство­ре, в эмульсии, в газовой фазе,в монокристаллах и т.д. При этом концентрации инициирующих веществ обычно ничтожно малы ­сотые доли процента, а условия могут очень резко отличаться друг от друга - от глубокого вакуума до давления в тысячи ат­мосфер, от температуры жидкого гелия - 272,1 С (твердофазная полимеризация формальдегида) до +200-300 С (полимеризация этилена при высоком давлении) и т.д.

Сейчас синтетические полимеры, выпускаемые в мире, при­мерно на 75% состоят из продуктов полимеризации. Применяются они в строительстве и радиоэлектронике, машиностроении и про­изводстве бытовых изделий.

В медицине применяются изготовленные из синтетических полимеров искусственные суставы, сосуды и т.п.,полностью за­меняющие настоящие.Часто они изготавливаются из материалов на основе ВМС (полимеров) - пластмасс. При нагревании им можно придавать различную форму. На этом свойстве основано произ­водство разнообразных изделий из них. Как правило, пластмасса

- смесь нескольких веществ; полимер - лишь одно из них, но самое важное. Он связывает остальные компоненты в единую, бо­лее или менее однородную массу, поэтому полимер часто называ­ют связующим.

Первоначально пластмассы получали на основе природных полимеров - производных целлюлозы, каучука, молочного белка казеина и др.; потом в качестве связующих стали применять и синтетические полимеры - фенолформальдегидные смолы, полиак­рилаты, полиэфиры и др. Общее для всех пластмасс - то, что во время формирования изделий их полимеросвязующее находится в вязкотекучем состоянии, а при эксплуатации - в стеклообразном или кристаллическом.

На начальных стадиях формования изделия из пластмассы молекулы полимера практически всегда имеют линейную или раз­ветвленную структуру. Если эта структура сохраняется и после формования, пластмасса может многократно при нагревании возв­ращаться в вязкотекучее состояние. Материалы, обладающие этим свойством, называют термопластичными (термопластами). К их числу относятся такие известные пластики, как полиэтилен, по-

листирол, полиамиды и поликарбонаты.

Если же в процессе формования изделия происходит сшивка макромолекул и полимер, твердея, приобретает сетчатое строе­ние, то такую пластмассу уже нельзя возвратить в вязкотекучее состояние нагреванием или растворением. Эти пластмассы назы­ваются термореактивными (реактопластами). Среди них - пласти­ки на основе фенолформальдегидных, алкидных, эпоксидных смол.

Изделия из пластмасс очень легкие (имеют малую плот­ность), большинство пластмасс почти не проводят электрическо­го тока и тепла, многие устойчивы к коррозии в агрессивных средах, некоторые не теряют своих прочностных свойств даже при значительном изменении температуры.Из пластических масс можно получать при помощи формования изделия разнообразной конфигурации, заменять ими металлические детали. Поэтому пластмассы находят очень широкое применение во многих облас­тях человеческой деятельности.

Большое значение в наши дни приобрели кремнийорганичес­кие соединения, прежде всего полимерные. Это теплостойкий и морозоустойчивый силиконовый каучук, чрезвычайно важные для электротехники изоляторы - кремнийорганические лаки. Даже в бытовой химии кремнийорганические соединения широко использу­ются: обработанная ими одежда меньше загрязняется и мнется. Кремний (лат. Silicium) - химический элемент IV группы перио­дической системы Менделеева; атомный номер 14, атомная масса 28,086.

Как самостоятельный химический элемент кремний был отк­рыт в 1825 году шведским химиком и минералогом Й.Берцелиусом.

Нагревая фторосиликат с калием, он восстановил кремний из этого соединения:

K SiF + 4K = 6KF + Si

Ж.Л.Гей-Люссак и Л.Ж.Тенар получили кремний за 12 лет до Берцелиуса, но очень нечистый. В 1834 году русский химик Г.И.Гесс дал новому элементу русское название,оставшееся не­изменным до наших дней,- "кремний" (от древнегреческого "кремнос"-"утес","скала"). От кремния (по-латыни "силекс") идет и латинское название этого элемента.

Кремний - второй по распространенности элемент после кислорода (29,5% от массы земной коры), один из главных эле­ментов неживой природы. Его соединения- силикаты и алюмосили­каты- составляют 75% земной коры. В природе кремний встреча­ется лишь в виде соединений, и почти всегда наряду с кремнием

в их составе есть и кислород, а его оксид (IV) SiO - важней­шее природное неорганическое соединение.

Кристаллический кремний построен из кристаллов того же типа, что и алмаз. Это вещество серо-стального цвета, с ме­таллическим блеском (плотность 2,33 г/см , Тпл= 1417 С, Ткип= =2600 С). Мелкокристаллический кремний имеет бурую окраску.

Химическая активность кремния невысока. При комнатной

температуре он соединяется только со фтором, при нагревании ­с кислородом, галогенами, серой, при высокой температуре- со многими металлами.

Чистый кремний стал одним из самых важных полупроводни­ковых материалов.

Из оксида кремния (IV)- чистого песка- выплавляют квар­цевое стекло для сложных оптических устройств, для изготовле­ния лабораторной посуды и осветительных приборов.

Еще одним химическим элементом,с которым человек сталки­вается каждый день, а точнее каждое утро, является фтор. При недостатке фтора в организме человека развивается кариес зу­бов. Поэтому многие зубные пасты содержат фтор.

Фтор (лат. Fluorum)- химический элемент VII группы пери­одической системы Менделеева; атомный номер 9, атомная масса 18,998; относится к семейству галогенов.

О существовании элемента, который впоследствии был наз­ван фтором (от греческого "фторос" - разрушение, гибель), до­гадывались многие химики конца XVIII- начала XIX в.,но полу­чить его в чистом виде из-за его необычной активности долго не удавалось. В истории фтора немало трагических страниц: многие ученые, которые изучали соединения фтора, теряли здо­ровье и даже гибли, потому что фтор и его соединения чрезвы­чайно ядовиты.

Одно из самых интересных соединений фтора - плавиковая кислота HF была получена в 1771 г. шведским химиком К.Шееле. Постепенно крепло убеждение, что в веществе, открытом Шееле, содержится новый элемент, похожий на хлор. Но прошло более ста лет, прежде чем химики выделили наконец этот элемент. Произошло это в 1886 г. Первооткрывателем свободного фтора стал французский химик А.Муассан. Чтобы получить фтор, Муас­сан подверг электролизу охлажденный до -23 С безводный фторо­водород и собрал на аноде несколько пузырьков желтого газа. Электроды в приборе Муассана были сделаны из химически стой­кого платиноиридиевого сплава, но и его разрушал агрессивный газ.

Муассан должен был подтвердить свое открытие, получив фтор в присутствии комиссии, присланной Парижской Академией

наук. Он очистил фтороводород со всей тщательностью, устано­вил новые электроды, включил ток и - ничего не получил. Ока­залось, что помешала опыту слишком тщательная очистка исход­ного вещества: электролиз происходил лишь в присутствии гид­родифторида калия KHF .

Спустя 20 лет за это открытие Муассан был удостоен Нобе­левской премии по химии. Электролиз и поныне остается единс­твенным способом получения фтора.

Фтор распространен в природе довольно широко. Его содер­жание в земной коре 6,25 \* 10 % от общей массы. Свободный фтор в природе фактически не встречается. Основной его мине­рал - флюорит, или плавиковый шпат CaF ; фтор входит также в состав фосфоритов, фторапатита 3 Ca (PO ) \*CaF ,криолита Na AlF .

Фтор - элемент , расположенный в таблице Менделеева " на полюсе" неметаллических свойств. Это самый активный , самый реакционноспособный окислитель. Даже кислород окисляется фто­ром. Химическая активность фтора такова, что инертные газы (

криптон, ксенон, радон), долгое время считавшиеся не способ­ными к каким- либо химическим реакциям, вступают в соединения с ним.

Чрезвычайная реакционная способность фтора объясняется особенностями строения его атома. Как и у других галогенов, на внешней оболочке атома фтора 7 электронов: для создания устойчивой электронной конфигурации - октета - не хватает лишь одного. И этот электрон атом фтора "отбирает" у любых веществ, даже у кислорода, других галогенов.У них, как и у фтора, по 7 электронов на последней оболочке, но расположена она дальше от ядра, и от того ядро слабее притягивает валент-

ные электроны. Поэтому и иод, и бром, и даже хлор иногда мо­гут проявлять положительную степень окисления, а фтор - очень редко.

Фтор реагирует почти со всеми простыми веществами, кроме гелия, аргона, неона, азота и углерода (в виде алмаза). В ре­зультате многих реакций с участием фтора выделяется большое количество тепла, а некоторые из этих реакций имеют характер взрыва.

Многие фторосодержащие вещества очень важны для совре­менной науки и техники. Например, фтороводород (плавиковая кислота - его водный раствор) широко применяется в авиацион­ной, химической, целлюлозно-бумажной промышленности, при про­изводстве стекла и некоторых металлов.

Плавиковый шпат СaF (флюорит)- одна из важнейших солей плавиковой кислоты.Поскольку это достаточно распространенный минерал, его используют для получения HF и искусственного криолита - двойного фторида натрия и алюминия 3NaF\*AlF . Кри­олит незаменим в производстве алюминия.

Для атомной энергетики важны соединения фтора с другими галогенами:ClF , BrF, BrF .С помощью этих соединений получают гексафторид урана UF - единственное летучее соединение урана (температура возгонки всего 56,5 С ). Изотопы урана разделя­ют, превратив урановые концентраты в летучий гексафторид.

Фтор вступает в реакции и с органическими веществами.

Правда, на практике для таких реакций обычно используют не сам фтор, а его неорганические соединения.Из органических фторосодержащих соединений наибольшее значение приобрели фре­оны, получающиеся из углеводородов при замене в их молекулах водородных атомов на фтор и хлор. Фреоны работают в холодиль-

никах, в установках для кондиционирования воздуха. В домашних холодильниках охлаждение обычно достигается испарением в замкнутом пространстве холодильного агрегата одного из таких соединений - фреона-12 CF Cl .

Очень важно еще одно фторосодержащее органическое соеди­нение - тетрафторэтилен C F . При полимеризации этого вещест­ва образуется отличающийся чрезвычайной химической стойкостью фторопласт-4, или тефлон, впервые полученный в 1938 г. Царс­кая водка - смесь концентрированных соляной и азотной кислот в пропорции 3:1 - растворяет почти все металлы, в том числе золото и платину. А на фторпласт-4 она практически не дейс­твует. За необычайную химическую стойкость это белое легкое вещество иногда называют пластмассовой платиной.