**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 HOROH, аминокислоты H NRCOOH, диизоцианаты OCNRNCO 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 соединенияполимерыобычно 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, окислительновосстановительные 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, полистирол, 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 соединениясиликаты и алюмосиликатысоставляют 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 температуресо многими металлами.

Чистый кремний стал одним из самых важных полупроводниковых материалов.

Из оксида кремния (IV)чистого пескавыплавляют 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 XVIIIначала 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 какимлибо 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 валентные 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 холодильниках, 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.