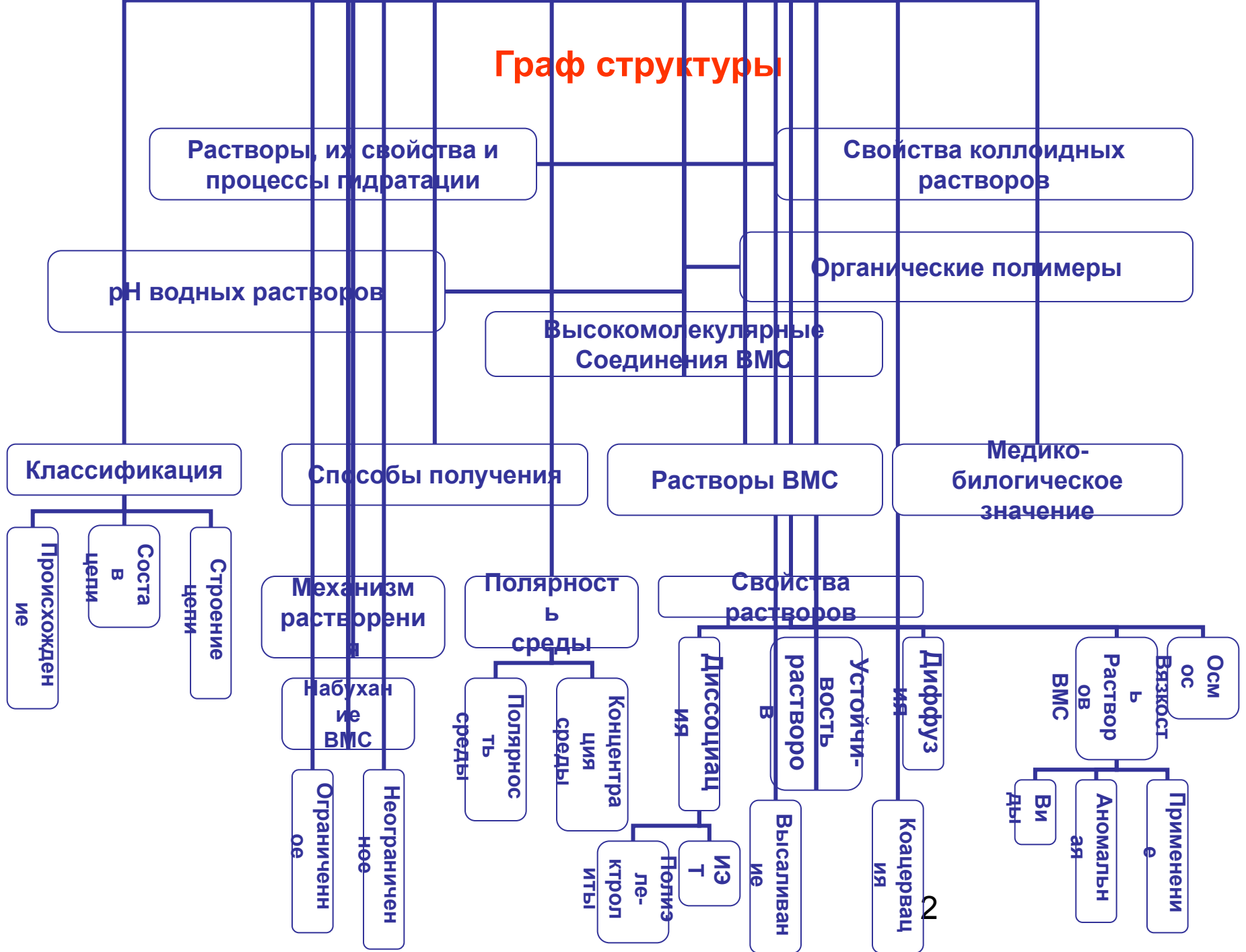




Кафедра общей и медицинской химии

Лекция
**"Высокомолекулярные
соединения (ВМС)"**

Граф структуры



Растворы, их свойства и процессы гидратации

Свойства коллоидных растворов

pH водных растворов

Органические полимеры

Высокомолекулярные Соединения ВМС

Классификация

Способы получения

Растворы ВМС

Медико-биологическое значение

Происхождение

Состав цепи

Строение цепи

Механизм растворения

Полярность среды

Свойства растворов

Набухание ВМС

Ограниченное

Неограниченное

Полярность среды

Концентрация среды

Полный контроль

Частичный контроль

Диссоциация

ИЗТ

Полный контроль

Устойчивость растворов

Высаливание

ИЗТ

Полный контроль

Диффузия

Коацерватия

Вязкость

ОСМ

ОС

Раствор ВМС

Виды

Аномалии

Применение

ВМС

– полимеры, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся группировок, или мономерных звеньев, соединенных между собой химическими связями

Классификация

I. По происхождению:

природные - алмаз, натуральный каучук, естественные смолы, целлюлоза, белки, крахмал;

искусственные - искусственные смолы, пластмассы, производные целлюлозы, синтетические каучуки.

II. По природе:

неорганические - графит, алмаз, корунд, кварц, кремниевая кислота;

органические - белки, крахмал, полиэтилен, каучук, капрон.

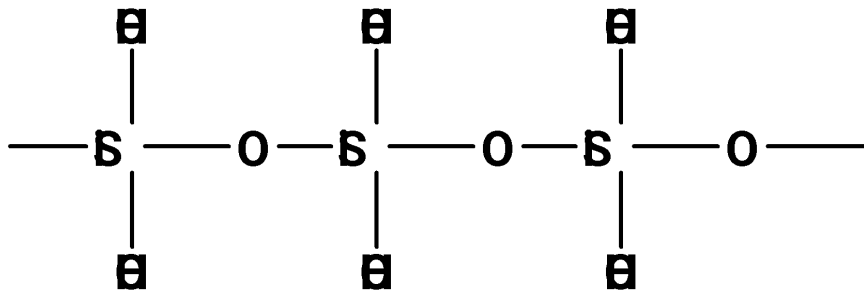
III. По мономерным звеньям

регулярные: чередуются одни и те же звенья (целлюлоза)

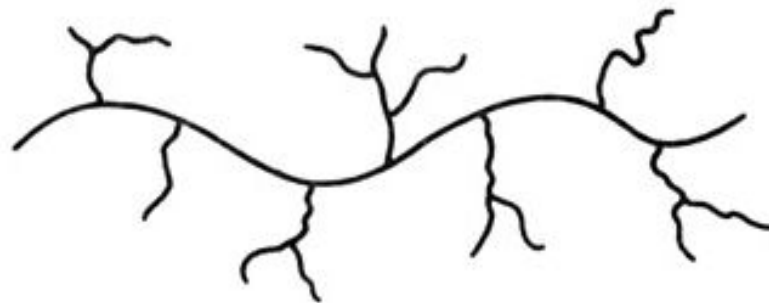
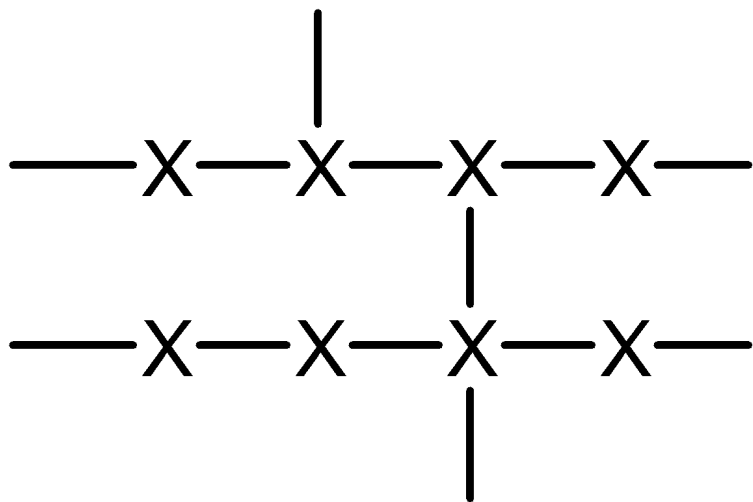
нерегулярные: чередуются разные звенья (белки)

IV. По пространственной структуре:

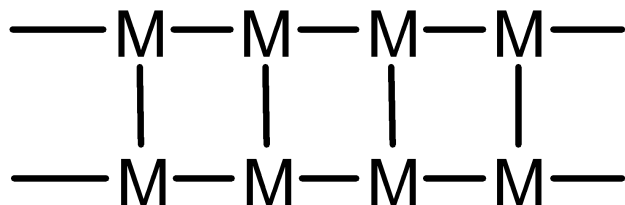
Линейные полимеры: представляют собой химически не связанные одиночные цепи мономерных звеньев: **-X-X-X-X-X-** (целлюлоза, нейлон, желатин, полиэтилен, полихлорвинил, гель кремниевой кислоты - высокая плотность, прочность на разрыв).



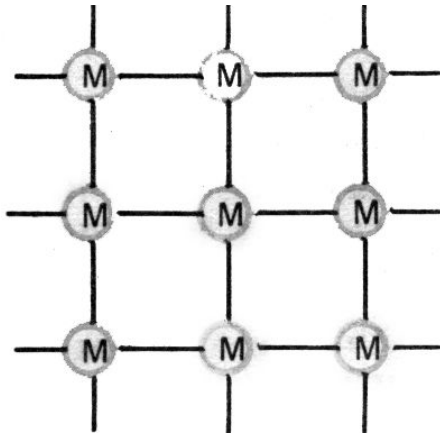
Разветвленные полимеры: амилопектин, полиэтилен, низкого давления, дивиниловые каучуки (меньшая прочность на разрыв, более низкие температуры плавления).



Лестничные полимеры: некоторые целлюлозные и искусственные волокна.

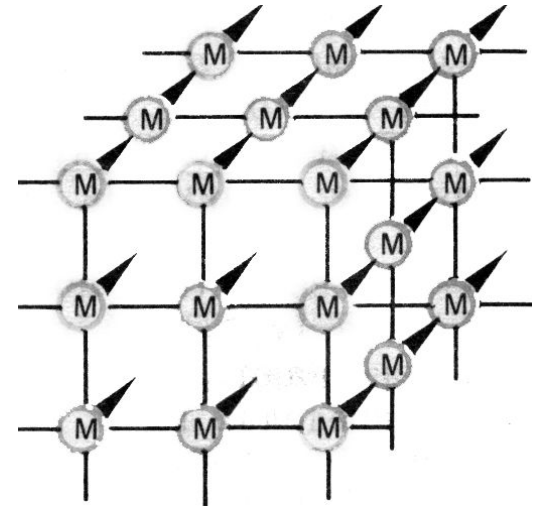


Сетчатые полимеры: трехмерные полимеры - гликоген, эбонит, фенолформальдегидные смолы (твердость, жесткость, хрупкость).

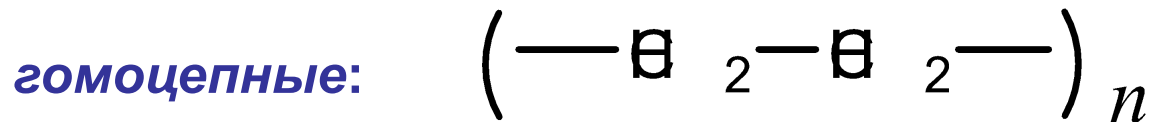


плоская сеть

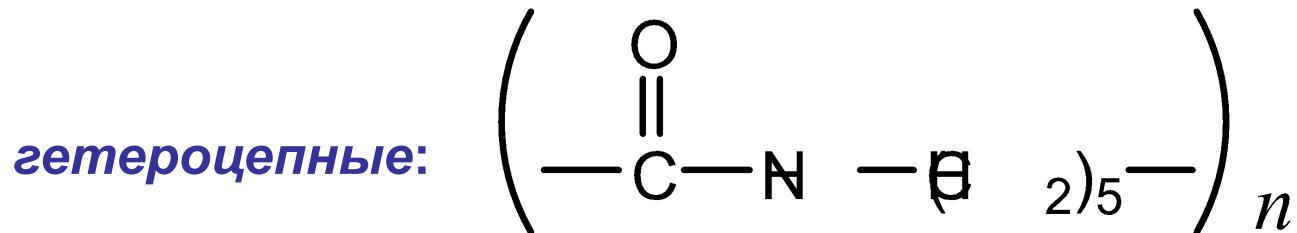
**пространственная
сеть**



V. По элементам, входящим в главную полимерную цепь:



полиэтилен



капролактам

Отдельно отметим :

Биополимеры - белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, являющиеся структурной основой живых организмов.

Смешанные биополимеры - липопротеиды, гликопротеиды, липосахариды.

Искусственные полимеры

1. Полиэтилен высокого давления получают с помощью процесса Циглера.



ЦИГЛЕР, Карл
(26.11.1898-11.08.1973)



Родился в семье лютеранского священника.

Разработал универсальный катализатор – триэтилалюминий, до создания которого полиэтилен получали при 2000°C и давлении в 1000 атмосфер.

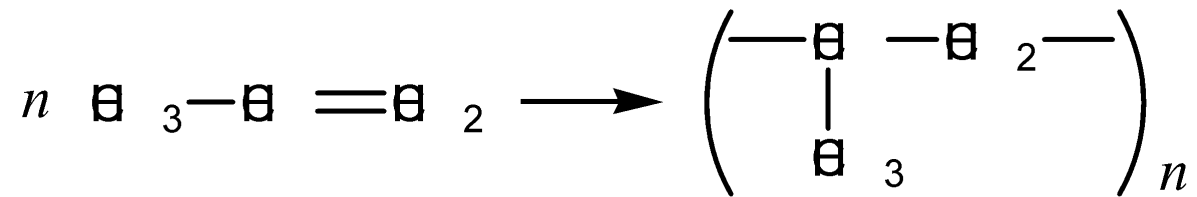
Нобелевская премия по химии (1963) «за открытия в области химии и технологии высокомолекулярных полимеров».

«Мой метод напоминал блуждание по новой, неизведанной земле, в ходе которого постоянно открываются интересные перспективы..., однако такие, что никто точно не знает, куда это путешествие приведет...».

**2. Полиэтилен низкой плотности ($M=300\ 000$ г/моль)
Получают под давлением более 1500 атм при температуре 200°C.**

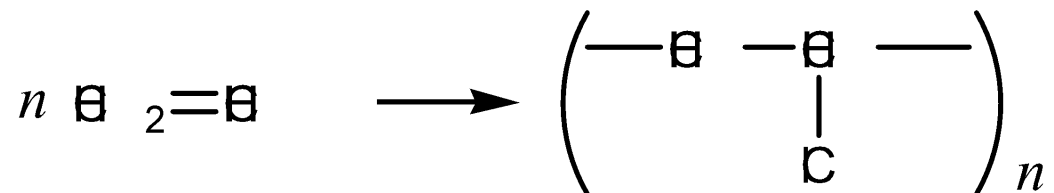
3. Полипропилен высокой плотности

Используется для изготовления труб, вентилях, упаковочной пленки и других изделий.

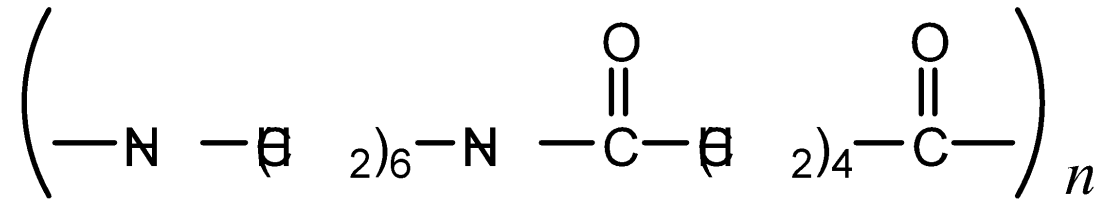


4. Полихлорэтилен

Для придания полихлорэтилену большей мягкости вводят добавки - сложные эфиры бензол-1,2-дикарбоновых кислот.

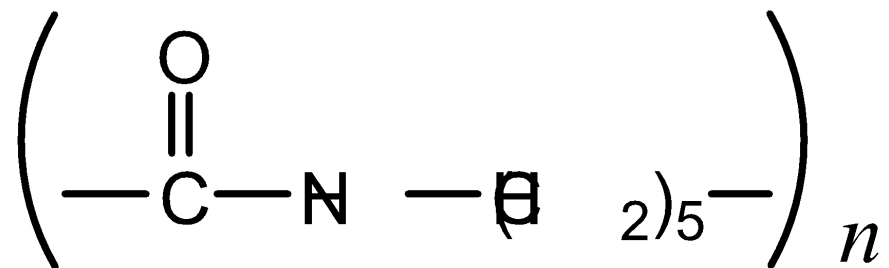


5. Найлон



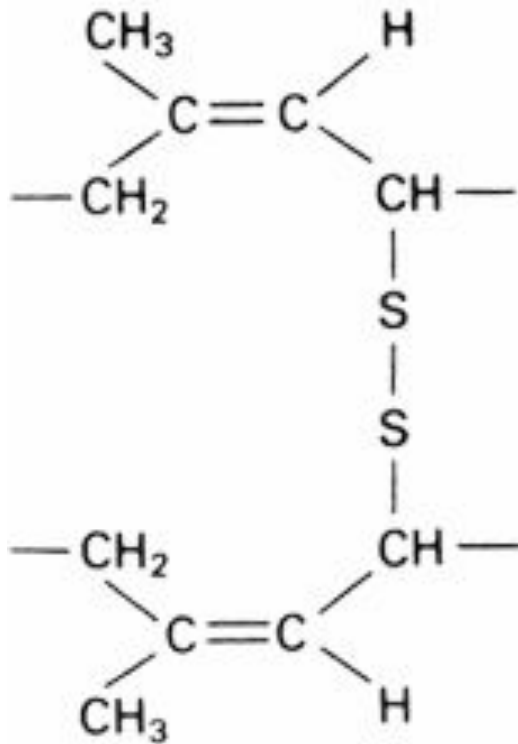
Полимеризация гексаэтилендиамина и адипиновой кислоты

6. Капролактam



7. Натуральный каучук

Первые изделия из натурального каучука - резиновые трубки, ленты и водонепроницаемые материалы - имели недолгий срок службы, размягчались и становились липкими в жаркую погоду, твердыми и хрупкими в холодную.

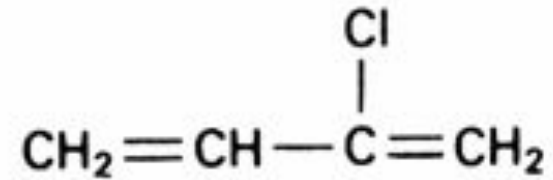


Указанный недостаток преодолевается нагреванием каучука с серой (вулканизация) и приводит к образованию дисульфидных мостиковых связей, «сшивающих» полимерные цепи:

Для шасси самолетов в качестве исходного сырья используется только натуральный каучук (трансизомер метилбутадиена-1,3) и называется гуттаперча (от названия растущего в Малайе дерева - «перча»).

8. Синтетический каучук

Первый синтетический каучук был получен полимеризацией
2-хлоробутадиена-1,3:



2-Хлоробута-1,3-диен
(хлоропрен)

Чтобы предотвратить или замедлить старение каучуков, в них вводят антиоксиданты.

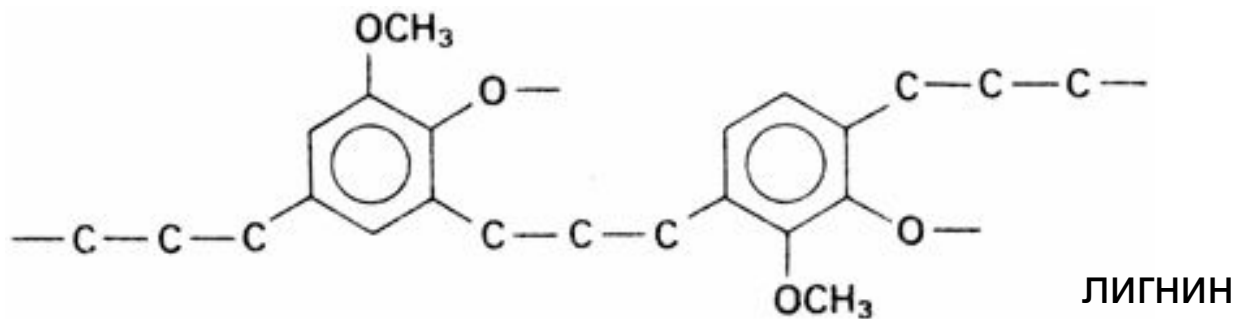
Неопрен используется при изготовлении шлангов для перекачки нефти и масел.

8. Целлюлозное волокно

Хлопок, лен, джут содержат до 90% целлюлозы, которая используется для изготовления различных полусинтетических вискозных волокон.

Источником целлюлозы, необходимой для получения вискозного волокна, является также древесина – сосна, пихта.

Древесина состоит приблизительно на 50% из целлюлозы и на 30% из лигнина, не относящегося к углеводам:



При производстве бумаги в качестве отбеливателей используются хлораты. Для повышения качества бумаги и ее плотности в древесную целлюлозу добавляют глину, тальк, оксид титана (IV) и сульфат бария.

ЦБК, построенный на берегу Северной Двины, сливает в нее отходы своего производства. Впадая в Белое море, именно эта река больше всего загрязняет его воды.

9. Целлулоид

Ранее использовался для изготовления фото- и киноплёнки. Получают обработкой целлюлозы разбавленной азотной кислотой и перемешивания с камфорой. Чрезвычайно огнеопасен, что являлось причиной серьезных пожаров в кинотеатрах, рентгенологических кабинетах. В настоящее время целлулоид заменен ацетатом целлюлозы.

10. Ацетат целлюлозы

Гидроксильные группы в целлюлозе замещены ацетатными группами. Ацетат целлюлозы - негорючее вещество, имеющее блестящую поверхность. Используется для изготовления лаков и фотоплёнки.

11. Нитроцеллюлоза

Получается обработкой целлюлозы азотной и серной кислотами. Нитроцеллюлоза с низким содержанием азота используется для изготовления лаков, с высоким содержанием азота – нитроклетчатка (пироксилин) используется в качестве бездымного пороха и как взрывчатка.

Сравнение свойств растворов ВМС и свойств золей

ЗОЛИ	ВМС
1. Способы получения	
Конденсационные, дисперсионные методы (механические, химические, физические).	Реакции полимеризации, поликонденсации с последующим самопроизвольным растворением (неограниченное набухание).
2. Взаимодействие фаз	
Гетерогенная система, $\Gamma = \sigma \cdot S$	Гомогенная система (нет границы раздела фаз).
3. Устойчивость	
Термодинамически неустойчивы из-за границы раздела фаз. Обязательно присутствие стабилизатора.	Термодинамически устойчивы - нет границы раздела фаз.
4. Максимальная концентрация	
3%	15% (в зависимости от макромолекул)
5. Влияние электролита	
Небольшое количество – стабилизация, увеличение концентрации – коагуляция – перезарядка золей.	Высаливание – процесс осаждения белков под действием электролита (процес обратимый!).
6. Образование заряда	
За счет потенциал-определяющих ионов.	За счет диссоциации ионогенных групп.

7. Оптические свойства	
<p>1). Четкий конус Тендаля</p> <p>2). Закон Релея: $I = kI_0 \cdot \frac{nV^2}{\lambda^4}$, светорассеивание</p>	<p>1). Размытый конус Тиндаля;</p> <p>2). Мутность раствора: $\tau = HMC$.</p>
8. Обратимость	
Необратимые системы.	Обратимые системы (высаливание).
9. Вязкость растворов	
Вязкость раствора близка к вязкости растворителя.	Вязкость раствора достаточно велика.
10. Броуновское движение	
<p>Формула Эйнштейна:</p> $\frac{\Delta X^2}{t} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta r}$	Замедленно
11. Скорость диффузии	
<p>Закон Фика:</p> $\Delta m = -DS \frac{\Delta C}{\Delta X} \cdot \Delta t$	Мала.
12. Способность проходить через мембраны	
Не проходят.	Не проходят.
13. Осмотическое давление	
<p>Невелико:</p> $P = C_M RT$	Значительно выше:

Механизм растворения ВМС

Неограниченное набухание → раствор ВМС (гомогенная система)

Ограниченное набухание → гель;

1 этап:

Гидратация полярных групп- экзотермический процесс
(+Q, $-\Delta H$);

2 этап:

Осмотическое проникновение растворителя
($\Delta H=0$, $\Delta S>0$);

Набухание

- процесс проникновения растворителя в полимерное вещество, сопровождаемый увеличением объема и массы.

Количественно набухание измеряется степенью набухания:

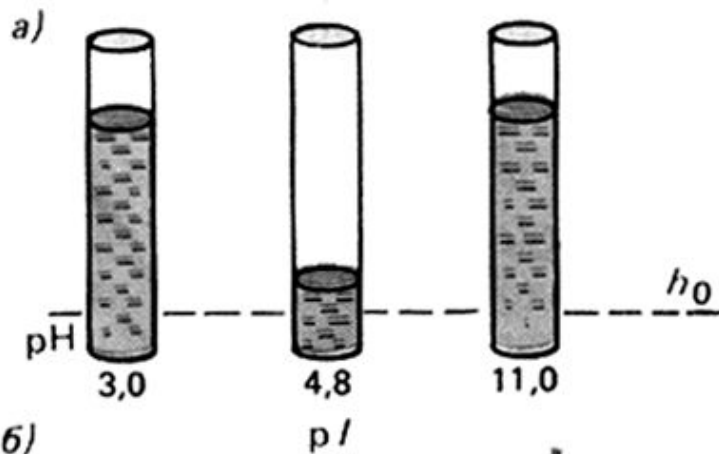
$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{ИЛИ} \quad \alpha_V = \frac{V - V_0}{V_0},$$

Набухание зависит от:

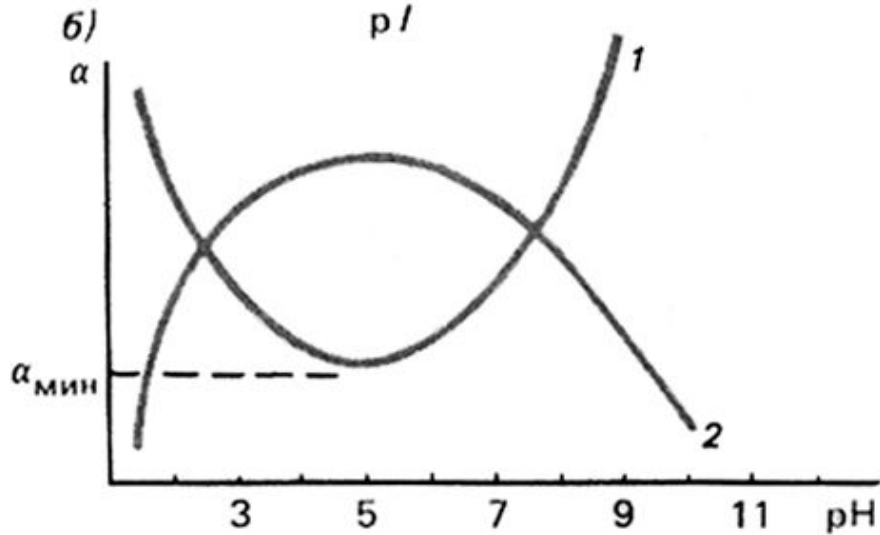
- ✓ полярности растворителя и полимера
- ✓ температуры
- ✓ pH раствора.

Желатин в холодной воде набухает ограниченно, в горячей - неограниченно

Каучуки ограниченно набухают в бензине и неограниченно при добавлении бензола.



эксперимент



графическая
зависимость

Набухание (1) и коагуляция (2) желатина
($pI = 4,8$) в зависимости от рН

Степень набухания α минимальна в изоэлектрической точке!

При набухании полимеров их объем увеличивается в 10-15 раз и возникает давление набухания, достигающее сотен мегапаскалей!

Давление набухания

Уравнение Позняка

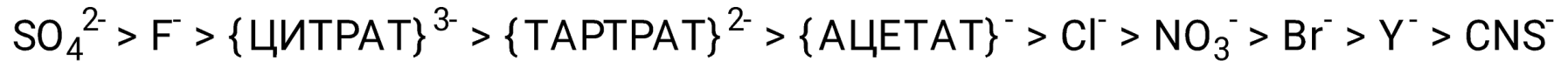
$$\pi = kc^n \quad \text{или} \quad \lg \pi = \lg k + n \lg c$$

k* и *n - константы, зависящие от природы ВМС и растворителя;
c - концентрация сухого ВМС в набухающем студне.

Влияние лиотропных рядов на набухание

Первые члены лиотропных рядов препятствуют набуханию.

Ионы, начиная с NO_3^- , адсорбируются на молекулы ВМС, принося собственную гидратную оболочку, что значительно способствует процессу набухания.

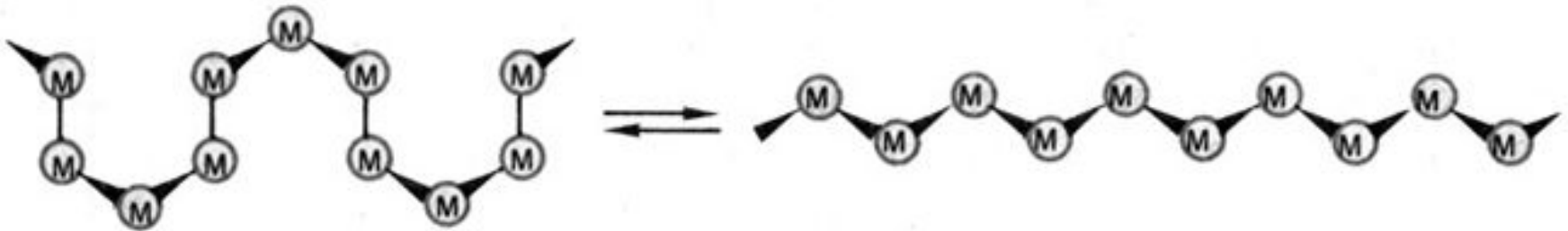


Осмотическое давление

Уравнение Галлера

$$\pi = \frac{C_{\text{вес}} RT}{M} + \beta C_{\text{вес}}^2$$

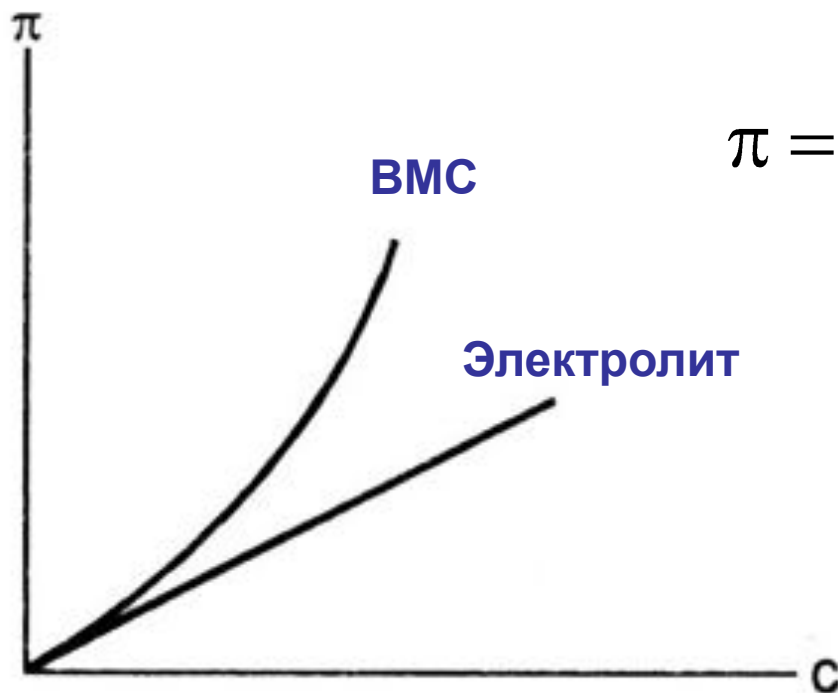
c - концентрация раствора ВМС, г/л;
 β - коэффициент, учитывающий гибкость
и форму молекулы ВМС в растворе.



конформация 1
(сложение)

конформация 2
(вытянутая)

Осмотическое давление растворов ВМС существенно отличается от рассчитываемого согласно уравнению Вант-Гоффа



$$\pi = \frac{C_{\text{вес}} RT}{M} + \beta C_{\text{вес}}^2$$

$$P = C_M \cdot R \cdot T$$

Причина - относительная независимость теплового движения отдельных участков полимерной молекулы.

Для однотипных молекул ВМС, количество таких участков будет тем большим, чем больше молекулярная масса M .

Осмометрический метод наиболее чувствителен при определении молекулярной массы полимеров.

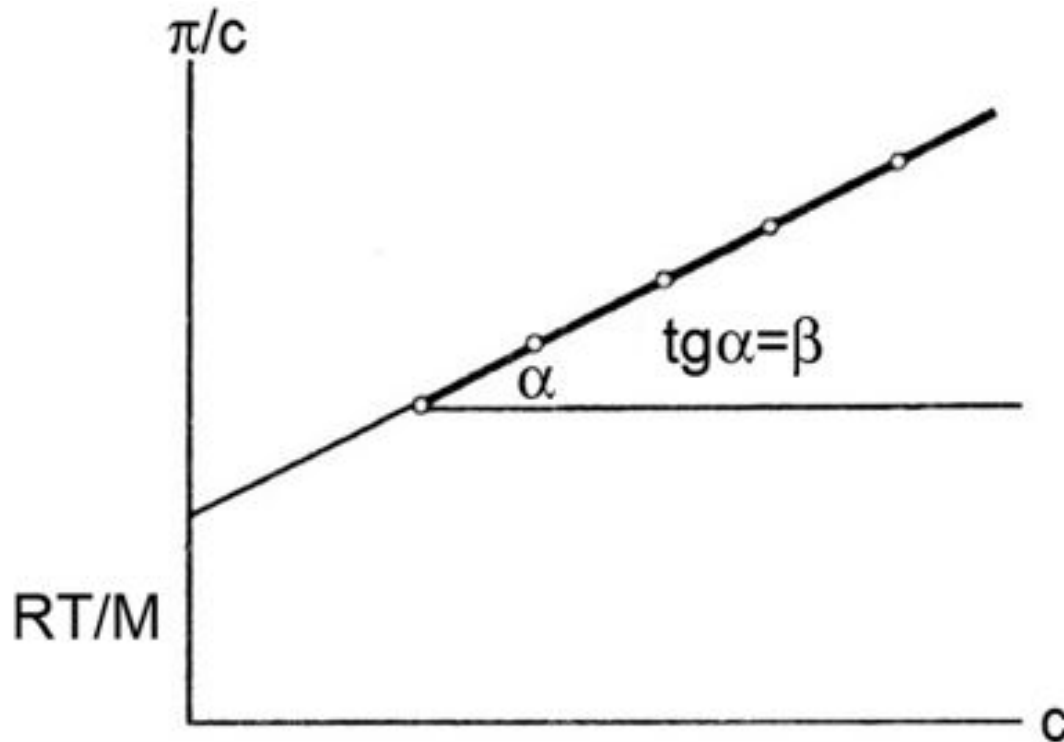


График зависимости π/c от c .

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + \beta c$$

N.B.!!! Измерения могут быть связаны с ошибками, вызванными присутствием электролитов, что вызывает необходимость вводить поправки на мембранное равновесие Доннана.

**Осмотическое давление
плазмы крови человека - 7.4-7.8 атм
(740 – 780 кПа)**

**рыб
до 15 атм.**

**растений
до 100 атм.**

**прорастающих семян
до 400 атм.**

Онкотическое давление

– осмотическое давление, создаваемое за счет наличия белков в биожидкостях организма и составляет **0,5% от общего осмотического давления** плазмы (0.025 – 0.04 атм)

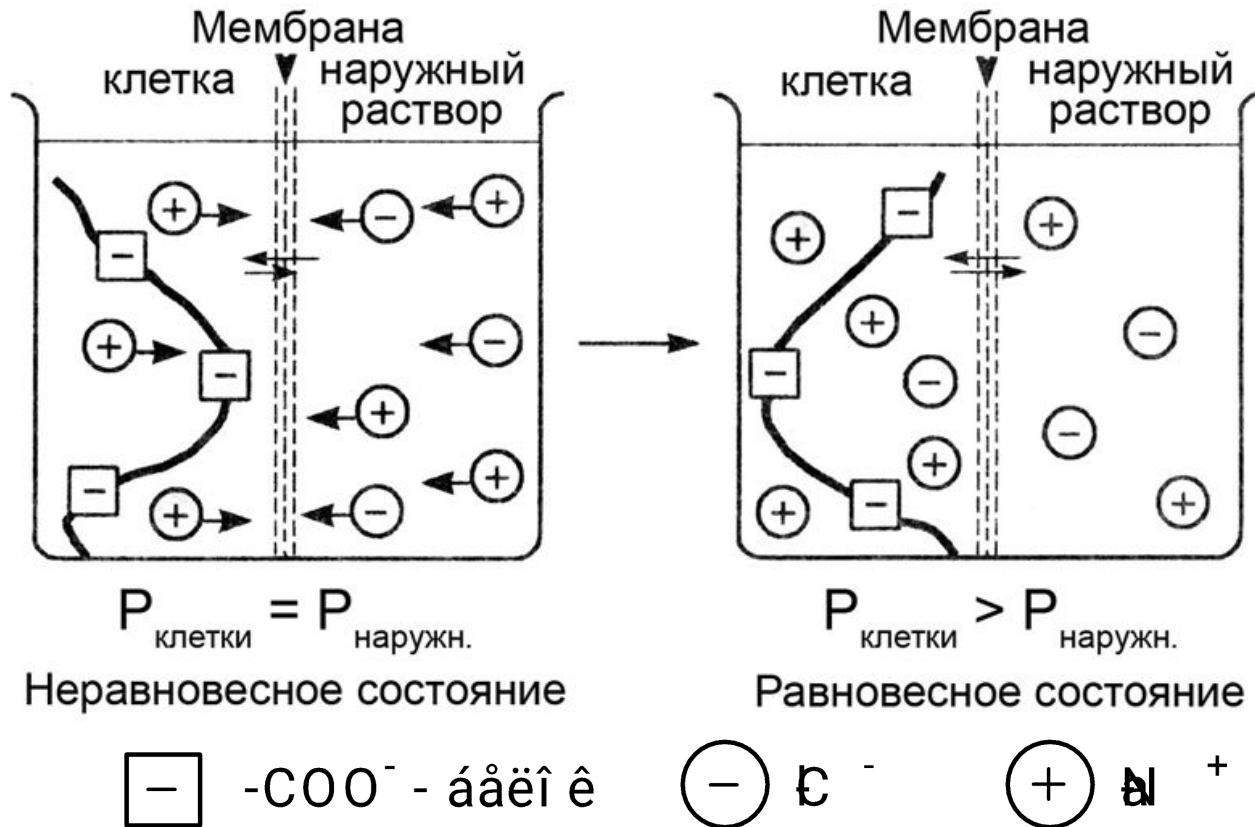
Разрушение белков при гнойных процессах сильно увеличивает величину онкотического давления.

При заболеваниях, сопровождающихся уменьшением концентрации белков крови (или при голодании), онкотическое давление падает. Возникают так называемые онкотические отеки подкожной клетчатки.

Механизм возникновения отеков следующий. Во время голода организм теряет белки - они расходуются в энергетических целях. Теряет свои белки и кровь. При этом уменьшается ее онкотическое давление, **возникает разница в онкотическом давлении в тканевых жидкостях и в крови.** Вода по закону осмоса из крови начинает переходить в ткани и задерживается там. Образуются отёки.

Онкотическое давление играет важную роль в процессах всасывания жидкости из тканей в кровеносные сосуды.

Осмотическое давление клетки складывается из **осмотического давления белков - онкотического давления** и осмотического давления низкомолекулярного соединения.



Онкотическое давление крови составляет **0.5%** суммарного осмотического давления, но его величина соизмерима с гидростатическим давлением в кровеносной системе!

Значение эффекта Доннана

1. Поддержание клетки в состоянии тургора.

В связи с перераспределением подвижных ионов вследствие эффекта Доннана осмотическое давление в клетке возрастает. Внутриклеточный раствор становится гипертоническим по отношению к наружному.

Тургор помогает растению сохранять вертикальное положение и определенную форму.

2. Различие концентраций анионов в системе «плазма крови -эритроцит»

Мембрана эритроцитов пропускает только анионы, поэтому гемоглобин как бы выталкивает часть анионов из эритроцитов в плазму, при этом встречного движения катионов не происходит.

В результате концентрация анионов Cl^- , HCO_3^- и OH^- в эритроцитах ниже, что приводит к различию в значениях pH:

pH плазмы = 7.34

pH эритроцитов = 7.22

3. Поддержание стабильности солевого состава клеток.

Внутри биологических клеток концентрация полиэлектролитов составляет $\approx 10\%$. При введении соли в среду лишь очень малая часть ее переходит в клетки.

4. Возникновение потенциала Доннана

Перераспределение подвижных ионов приводит к возникновению потенциала, который является одним из источников биопотенциалов.

Измерения «потенциалов покоя» на мышечных волокнах (посредством «вживления» в эти волокна электродов) показали значения $-70-95$ мВ.

Полиэлектролиты (ВМС, имеющие ионогенные группы)

Классификация

- 1. Кислотного типа** - содержащие группы $-\text{COO}^-$ (гуммиарабик, альгинаты, растворимый крахмал) или $-\text{OSO}_3^-$ (агар-агар).
- 2. Основного типа** - имеющие группу $-\text{NH}_3^+$
- 3. Полиамфолиты** – белки, содержащие группы $-\text{COO}^-$ и $-\text{NH}_3^+$

В зависимости от pH раствора макроионы белков заряжены :

- положительно в кислой среде за счет групп $-\text{NH}_3^+$
- отрицательно в щелочной среде за счет групп $-\text{COO}^-$.

Между этими состояниями белка существует состояние, при котором число ионизированных основных групп равно числу ионизированных кислотных групп.

Изоэлектрическое состояние белков.

В водном растворе белков происходит диссоциация –COOH групп и присоединение H^+ к аминогруппам за счет их основных свойств с образованием биполярного иона (цвиттер–иона)



Изоэлектрическая точка белка pI – значение pH раствора, при котором молекула белка, в целом, электронейтральна

1 . $pH < pI$ (избыток H^+ ионов)



белок заряжается положительно
(при электрофорезе перемещается к катоду)

2. pH > pI (избыток OH⁻ ионов)



**белок заряжается отрицательно
(при электрофорезе перемещается к аноду)**

**В изоэлектрической точке белка (pH=pI)
молекула белка электронейтральна и при электрофорезе
остается на старте!**

Расчет pI.



$$pI = (pK_1 + pK_2) / 2$$

$$pI_{\text{глицина}} = (2,3 + 9,6) / 2 = 5,95$$

Изоэлектрические точки белков

Белок	pH	Белок	pH
Казеин	4,6	Альбумин яйца	4,8
Желатина	4,7	Глобулин	5,4
Альбумин сыворотки	4,7	Гемоглобин	6,7
		Гистин	8,5

Кисотно-основные свойства важнейших α -аминокислот

Кислоты	pK_a		pI
	$-\text{COOH}$	$-\text{NH}_3^+$	
Аланин	2,3	9,7	6,0
Аспарагин	2,0	8,8	5,4
Валин	2,3	9,6	6,0
Глицин	2,3	9,6	6,0
Глутамин	2,2	9,1	5,7
Изолейцин	2,4	9,7	6,1
Лейцин	2,4	9,6	6,0
Метионин	2,3	9,2	5,8
Пролин	2,0	10,6	6,3
Серии	2,2	9,2	5,7
Тирозин	2,2	9,1	5,7
Треонин	2,6	10,4	6,5
Триптофан	2,4	9,4	5,9
Фенилаланин	1,8	9,1	5,5
Цистеин	1,7	10,8	5,0

Вязкость растворов ВМС.

1. Абсолютная вязкость

Вязкость жидкостей - сопротивляемость жидкости ее движению под действием внешних сил.

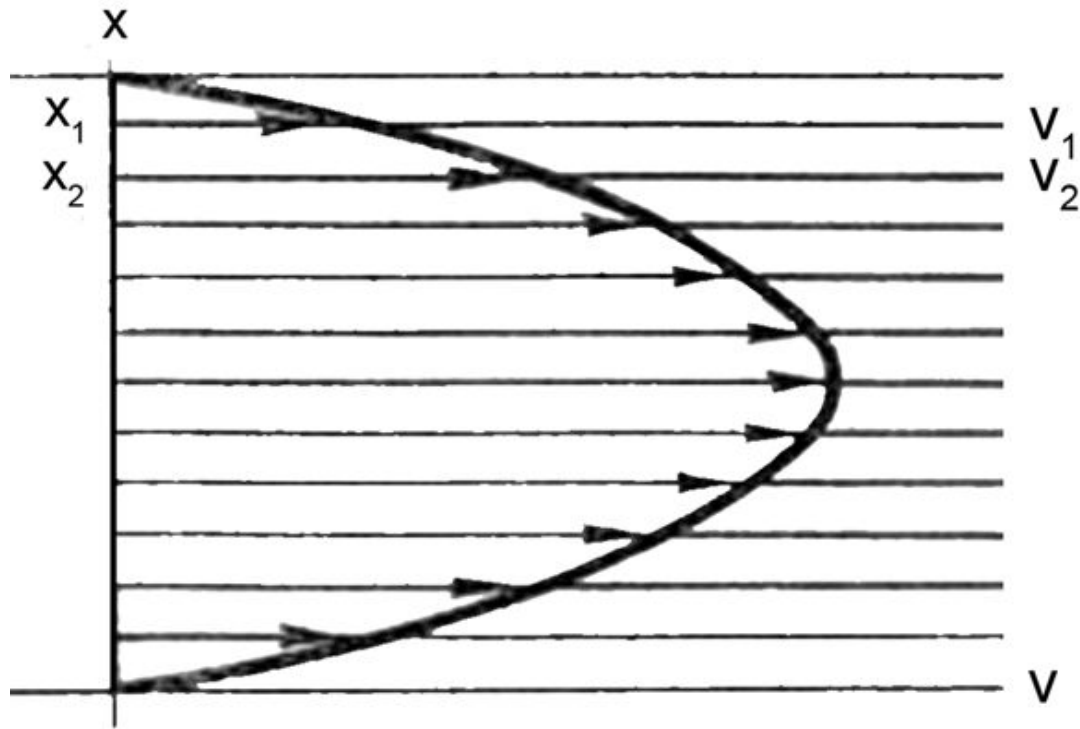
Причина - внутреннее трение в жидкостях, обусловленное силами сцепления между молекулами.

Для жидкости, текущей под действием внешней силы по трубке или по капилляру. возникающая сила F вязкого сопротивления жидкости равна по величине и обратна по направлению внешней силе.

**Формула
Ньютона**

$$F = \eta \frac{dV}{dx} S$$

где η — вязкость
жидкости



$$v_2 - v_1 = \Delta v$$

$$x_2 - x_1 = \Delta v$$

Схема вязкого течения жидкости

Каждый слой движется со своей постоянной скоростью v , причем скорость слоев симметрично падает от оси трубки к ее краям.

Математическое выражение закона Пуазейля связывает объем жидкости, протекающей через капилляр, с приложенным давлением, вязкостью, временем истечения, длиной и радиусом капилляра

Закон Пуазейля.

$$Q = \frac{\pi r^4}{8\eta l} p t$$

Q — объем протекающей жидкости

η — вязкость жидкости;

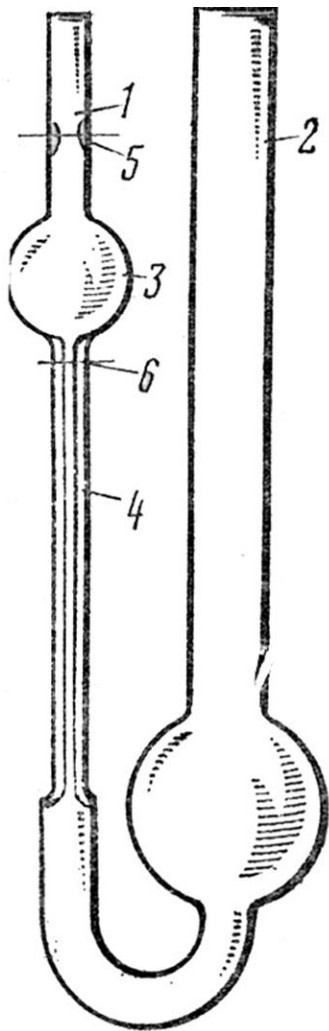
r - радиус капилляра

l – длина капилляра

p — перепад давления на концах капилляра.

t – время

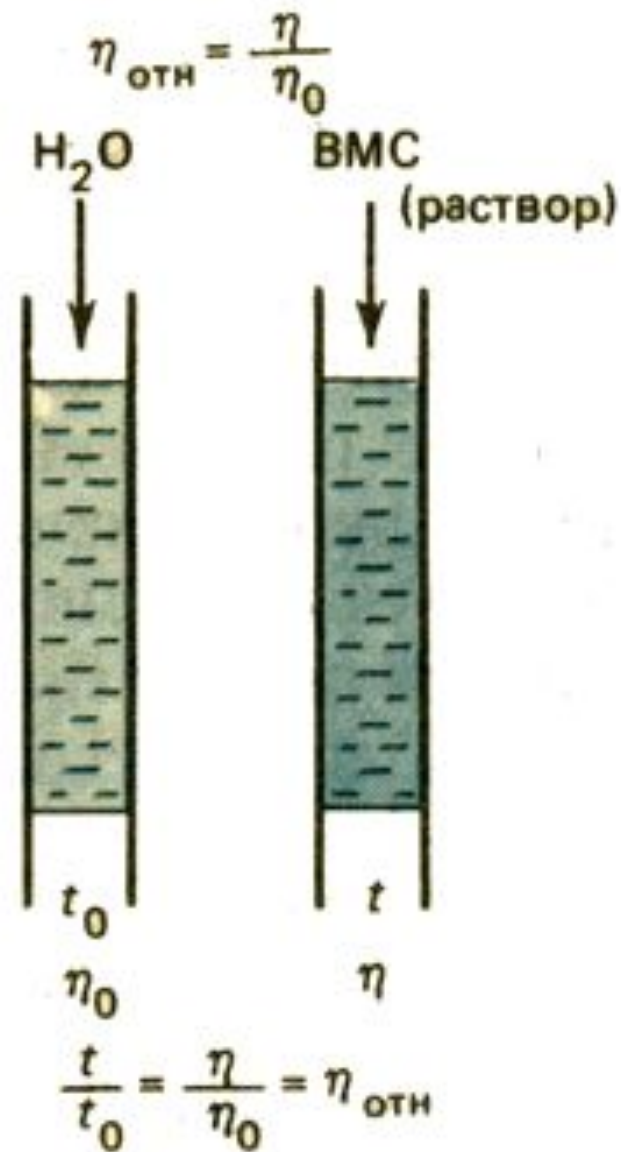
2. Относительная вязкость



$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}, \quad > 1$$

η и η_0 — вязкости раствора и растворителя,

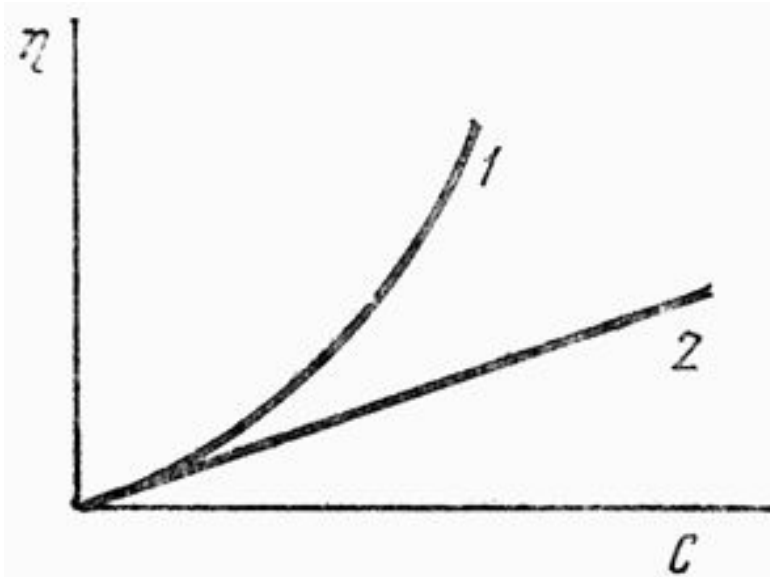
t и t_0 — соответствующие времена истечения.



Капиллярный вискозиметр:
 1, 2 — сообщающиеся трубки;
 3 — расширение;
 4 — капиллярная трубка;
 5, 6 — метки.

3. Удельная вязкость

Удельная вязкость отражает возрастание относительной вязкости по сравнению с единицей и учитывает зависимость от концентрации:



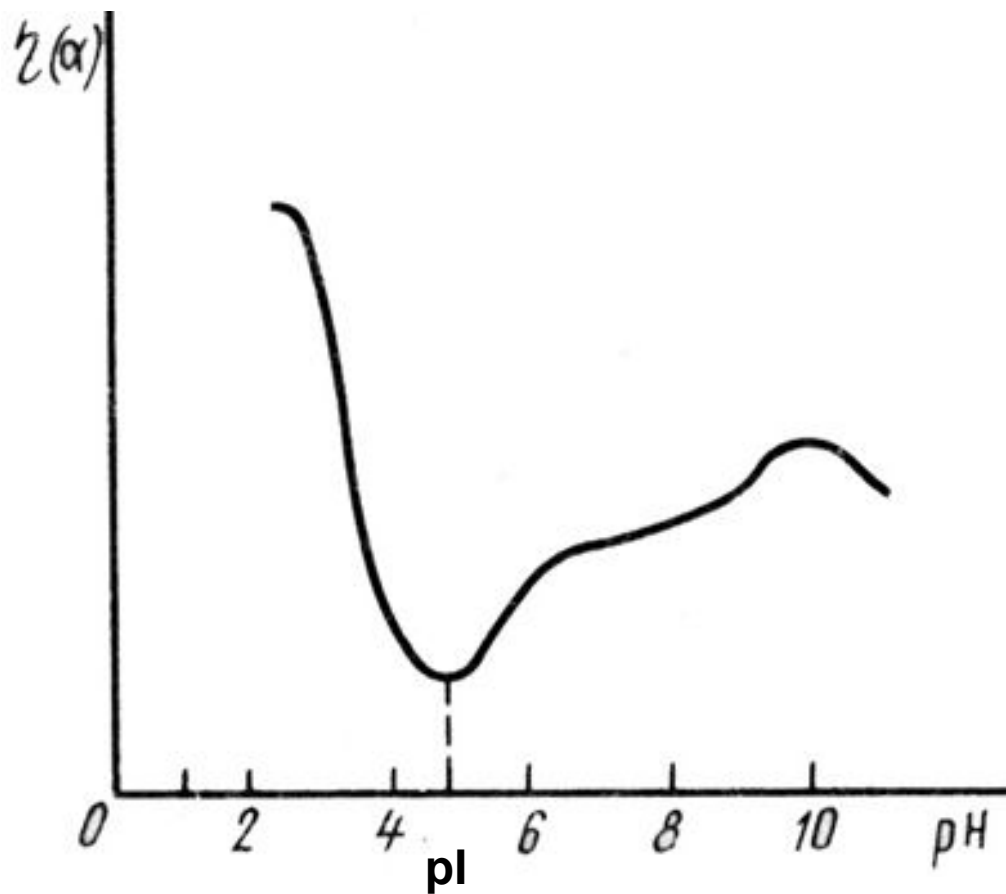
$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1$$

Вышеприведенная формула оказалась неприменима для растворов ВМС.

При неизменной концентрации $\eta_{\text{уд}}$ для них увеличивается с ростом M .

Причина - макромолекулы оказывают относительно большее сопротивление потоку.

Зависимость вязкости раствора желатина от pH среды.



В изоэлектрической точке вязкость ВМС минимальна!!

4. Приведенная вязкость

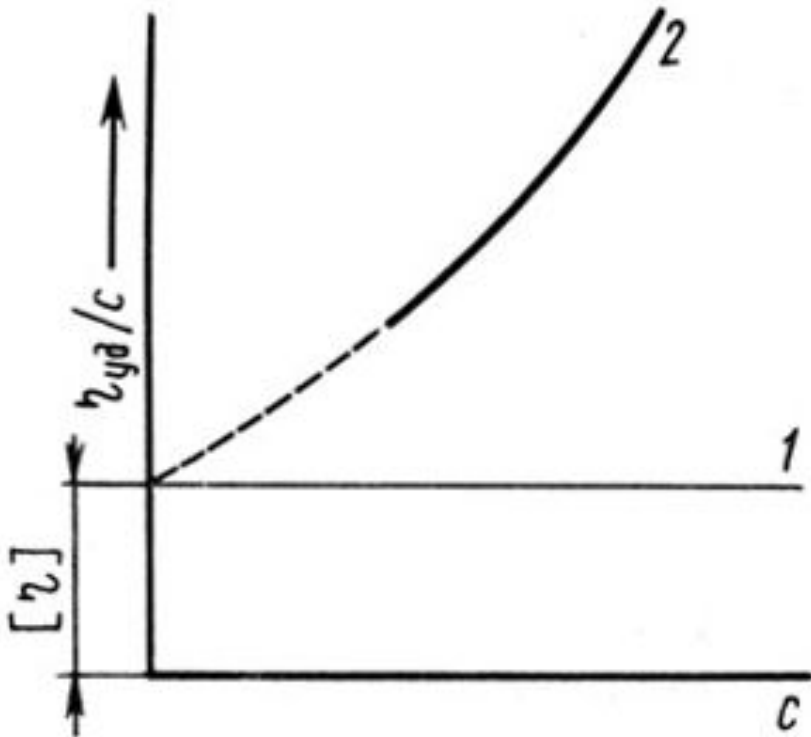
Чтобы учесть влияние концентрации раствора, (оценить, насколько велика удельная вязкость, отнесенная к единице концентрации растворенного вещества) $\eta_{уд}$ делят на c .

$$\eta_{\text{привед}} = \frac{\eta_{\text{уд.}}}{c}$$

Приведенная вязкость раствора полимера не должна зависеть от концентрации, однако у большинства из них она возрастает с увеличением концентрации в результате взаимодействия макромолекул

5. Характеристическая вязкость

Поскольку $\eta_{\text{привед}}$ зависит от концентрации ВМС, приходится вводить еще одну величину - $\eta_{\text{хар}}$ (собственную или характеристическую вязкость), которую получают путем экстраполяции на нулевую концентрацию.



$$[\eta_{\text{хар}}] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}.$$

Зависимость приведенной вязкости от концентрации C полимера:

1 – раствор с приведенной вязкостью, не зависящей от C ;

2 – раствор, приведенная вязкость которого увеличивается с ростом C .

Штаудингер установил зависимость характеристической вязкости раствора от молекулярной массы полимера



Герман Штаудингер
(23.03 1881 – 8.09.1965)

Нобелевская премия по химии
(1953)

«за исследования в области химии высокомолекулярных веществ»

$$[\eta] = KM$$

K - постоянная для всего полимергомологического ряда, определяемая криоскопически в растворах низших его членов.

Дальнейшие исследования показали, что уравнение Штаудингера описывает лишь предельный случай, выполняющийся в отсутствие взаимодействия между макромолекулами и при их предельном выпрямлении.

Уравнение Марка-Куна-Хаувинка

Учитывает взаимодействие макромолекул и изменения константы К (экспериментально определяемой для макромолекул разной длины)

$$[\eta]_{\text{хар}} = KM^{\alpha}$$

Величина α зависит от формы макромолекул ($0.5 < \alpha < 1$).

В общем случае, с увеличением жесткости макромолекул величина α приближается к 1.

Для жестких (палочки) полимеров $\alpha=1$, приведенная вязкость перестает зависеть от формы макромолекул, и уравнение переходит в уравнение Штаудингера.

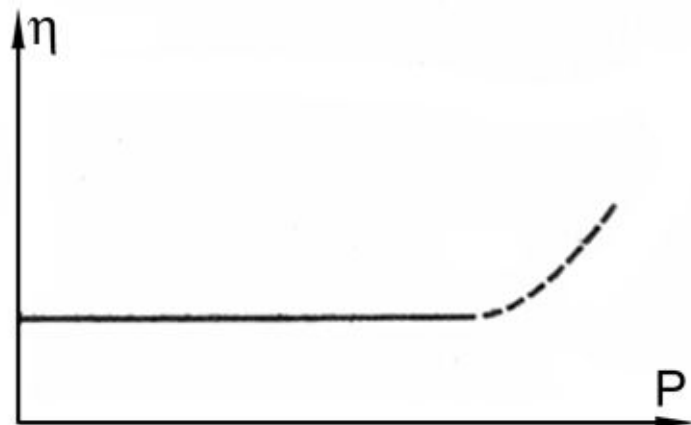
$$[\eta]_{\text{хар}} = KM$$

Для глобулярных белков, форма которых близка к шарообразной, показатель α составляет около 0.5 (миоглобин).

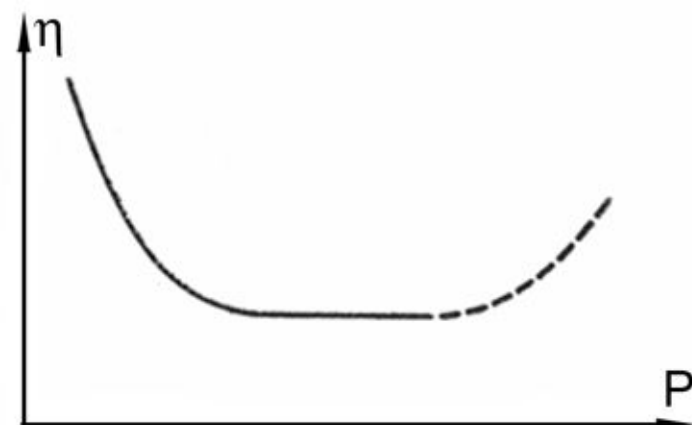
Для молекул с конформацией беспорядочного клубка, показатель степени возрастает.

6. Аномальная вязкость (зависит от давления)

Для растворов высокополимеров и коллоидов с анизометрическими частицами значение вязкости уменьшается с увеличением давления, под которым происходит течение жидкости. С увеличением давления частицы ориентируются по направлению потока, оказывая меньшее сопротивление.



Зависимость вязкости от давления
(истинная жидкость)



Зависимость вязкости от давления
(аномальная жидкость)

NB!!!

Вязкость растворов ВМС падает с ростом температуры вследствие затруднения образования структур.

Добавление минеральных веществ значительно повышает их вязкость.

Высаливание

Нарушить устойчивость растворов полимеров можно путем понижения растворимости ВМС – введением электролитов или неэлектролитов (жидкостей, плохо растворяющих данный полимер - этанол, ацетон).

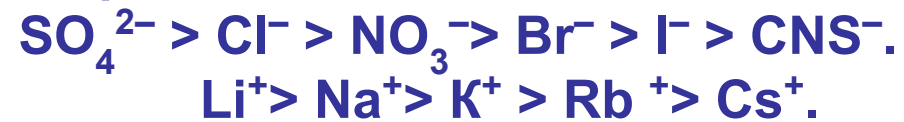
Высаливание - процесс осаждения ВМС из раствора при добавлении электролитов

Причина - дегидратация молекул ВМС.

Порог высаливания – минимальная концентрация электролита, при которой наступает осаждение полимера.

Внешне процесс сходен с коагуляцией, однако требует большей концентрации электролита, не подчиняется правилу Шульце–Гарди и является обратимым процессом!!!

Максимальный высаливающий эффект вызывают первые члены лиотропных рядов:



Последние члены лиотропного ряда анионов препятствуют высаливанию, поскольку адсорбируются на молекулы ВМС, принося собственную гидратную оболочку!

Процесс высаливания (в комбинации с растворителями и температурой) позволяет выделить из сыворотки крови до 12 различных белков!

Некоторые белки обладают стойкостью к высаливанию. При посолке мяса или рыбы в рассол переходят значительные количества белковых веществ, которые остаются в нем в состоянии прочной взвеси и золя. Такая высокая стойкость объясняется их особо сильной гидратацией.

Высаливание имеет большое практическое значение в целом ряде технологических процессов: в мыловарении, в производстве красителей, канифоли и многих искусственных волокон.

Денатурация

- необратимое нарушение устойчивости белка при нагревании, действия спирта, лучистой энергии, концентрированных кислот и щелочей, связанное с резким уменьшением растворимости белка в воде.

Денатурация связана с определенными структурными изменениями самой молекулы белка, протекающими без разрыва внутренних пептидных связей.

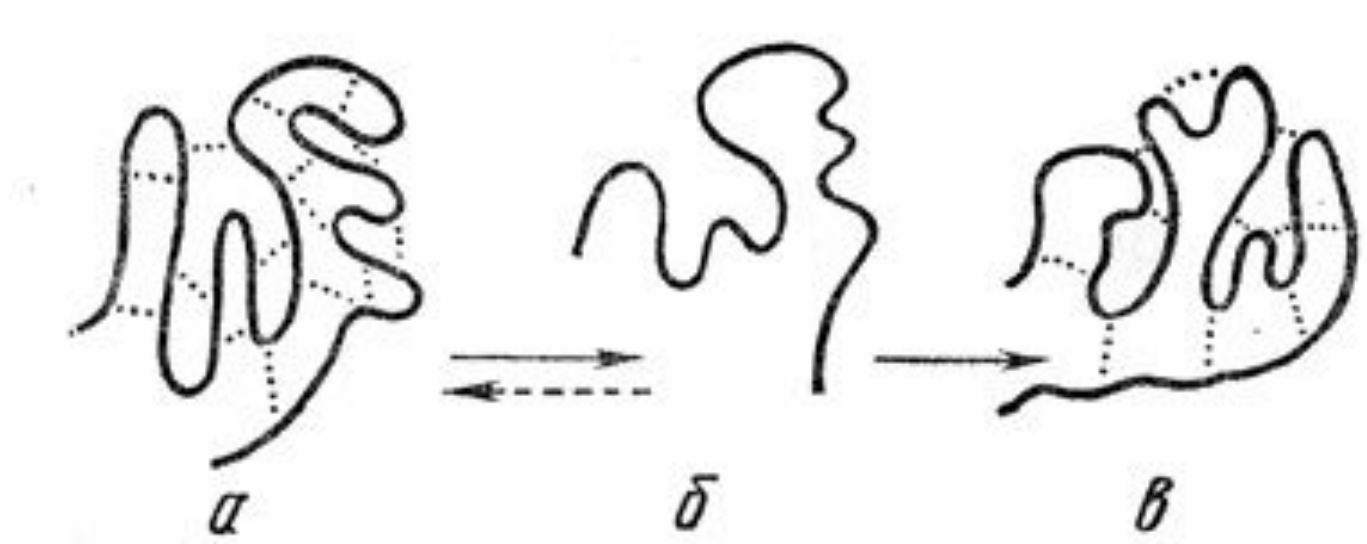
При денатурации происходит раскручивание цепей. Освобождающиеся концевые группы образуют межмолекулярные связи, вследствие чего происходит коагуляция белка.

Тепловая денатурация происходит только в присутствии воды.

Процесс тепловой денатурации необратим, белки утрачивают способность к набуханию.

При нагревании сухого яичного белка до 100 °С денатурации не происходит!

Добавление к раствору белков некоторых веществ, например сахарозы, в значительной мере предохраняет их от денатурации.



Изменение формы полипептидной цепи при переходе белка из нативного (а) состояния через промежуточное (б) к денатурированной форме (в)

Коацервация

- процесс самопроизвольного расслоение на две несмешивающиеся фазы в растворах с достаточно высокой концентрацией ВМС.

Одна фаза представляет собой концентрированный раствор полимера- коацерват, другая - разбавленный раствор полимера.

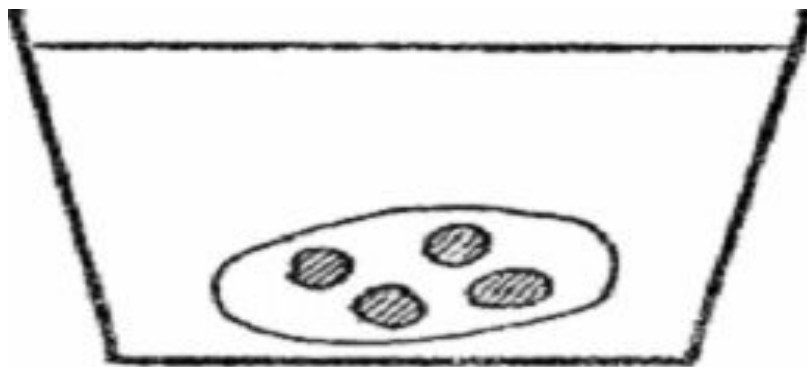
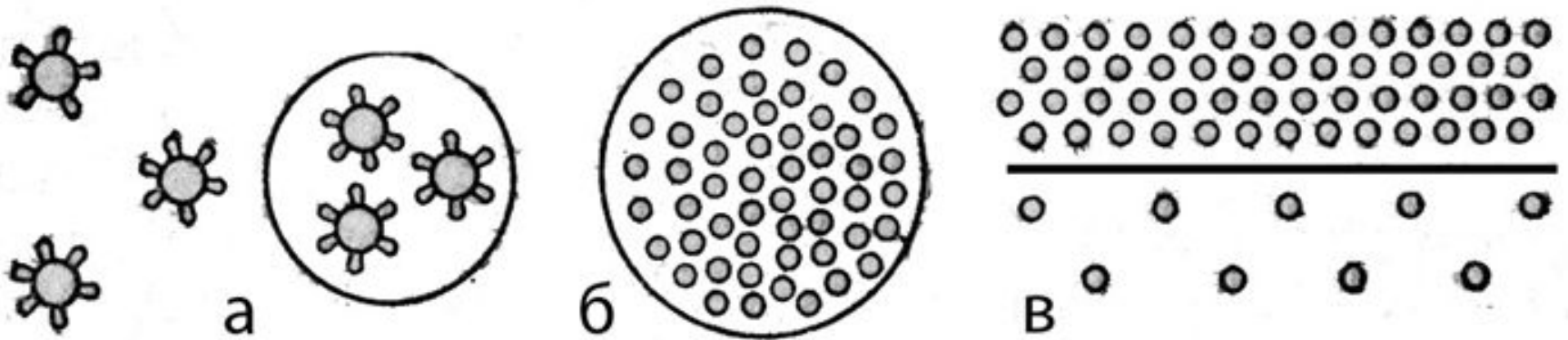


Схема коацервации:

а — образование первичной ультрамикроскопической капельки из гидратированных макромолекул;

б — вторичная капелька из «роя» первичных;

в — расслоение раствора с коацерватом наверху



Явление коацервации лежит в основе анестезии.

Неэлектролиты, особенно летучие, легко проникают сквозь клеточные мембраны и, структурируя вокруг себя «рыхлую» воду, способствуют дегидратации молекул биосубстратов, включая те, из которых построены рецепторы.

Введение анестетиков приводит к коацервации с появлением новой границы раздела вокруг рецептора, служащей препятствием для диффузии катионов калия и натрия, необходимых для передачи нервного импульса от рецептора данной клетки к клеткам мозга.

Самопроизвольное образование коацерватов в мировом океане лежит в основе гипотезы А.И.Опарина (1922) о происхождении жизни.

Коацервация является процессом самоорганизации и структурирования органических веществ в водной среде в самостоятельную фазу

Процессу коацервации способствует высокая концентрация ВМС, введение в раствор электролитов или неэлектролитов, низкая температура, изменение рН среды, а также воздействие различных полей.

Коацервацию используют в фармацевтической практике при микрокапсулировании !

Лекарство измельчают в растворе полимера, а затем вызывают образование мелких капель коацервата. Для этого охлаждают или изменяют кислотность, частично испаряют растворитель или вводят высаливатель. Капли оседают на поверхности капсулируемых частиц.

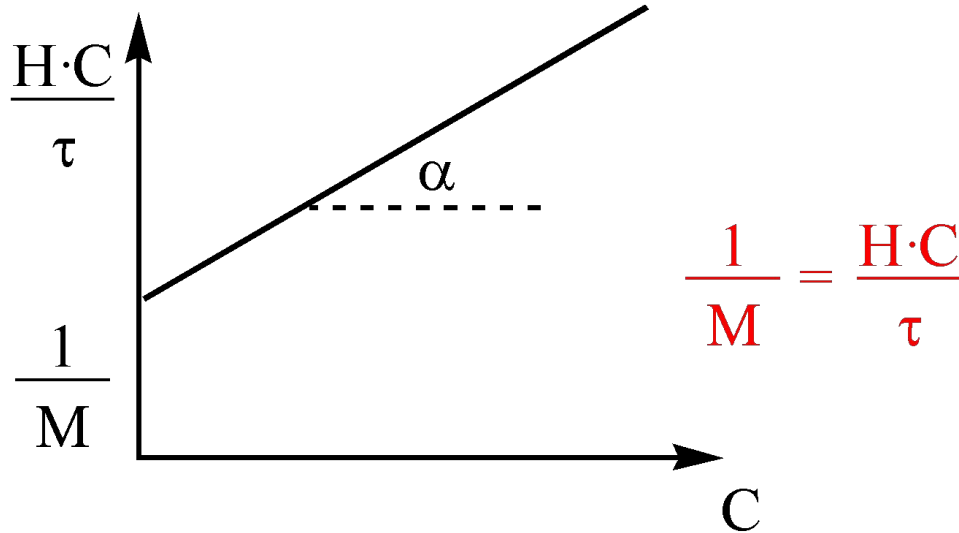
Микрокапсулирование способствует устойчивости и увеличению длительности (продолгованию) действия лекарств.

В научных исследованиях микрокапсулы используются как модель живой клетки.

Оптические свойства

Рассеивание характеризуется мутностью раствора и описывается уравнением Дебая

$$\tau = H \cdot M \cdot C$$



H – константа гомологического ряда, связанная со степенью полимеризации.

Жидкие кристаллы

Жидкие кристаллы представляют из себя различные полимеры и могут рассматриваться как противоположность стеклообразного состояния.

Они обладают текучестью, вместе с тем характеризуются упорядоченной структурой кристаллического типа и широко используются в различных приборах в качестве дисплеев.

Некоторые жидкие кристаллы (холестерил бензоат) подобно белкам и нуклеотидам выстраиваются в спиралевидную структуру с определенным длиной между витками спирали (300–800 нм)

При понижении температуры расстояние между витками спирали в жидких кристаллах увеличивается, длинноволновая часть спектра (красная) отражается интенсивнее.

Это явление используется в тепловых мониторах, а также в экспресс-термометрах.

**Глицерофосфолипиды -
структурные
компоненты мембран
в живых системах**

ПОЛИМЕРЫ В МЕДИЦИНЕ

Материал, используемый в медицине, должен обладать следующими важными свойствами:

- при контакте с разнообразными жидкостями его композиция должна оставаться неизменной**
- высокая биосовместимость, гибкость и прочность**
- отсутствие токсичных веществ во время синтеза, а также отсутствие токсичности у образующихся олигомеров во время биodeградации**
- устойчивость к изменению pH и ионной силы**
- отсутствие воспалительных и аллергических реакций тканей в отдаленные сроки наблюдения**
- отсутствие эффекта коллапса при изменении внешних условий**

Началом применения полимерных материалов в медицине следует считать 1788 год, когда во время операции А.М. Шумлянский прибег к каучуку.



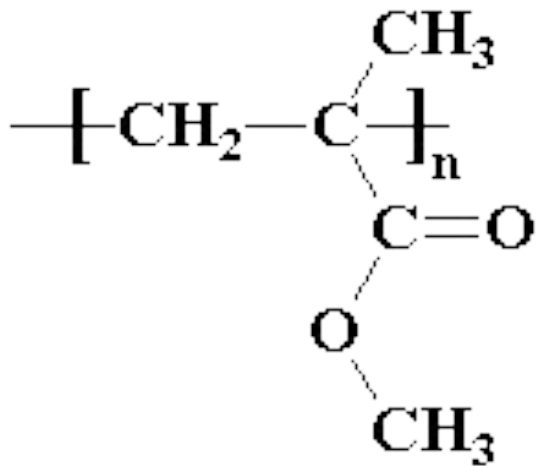
Шумлянский Александр Михайлович (1748–1795) — врач, первый русский учёный-микроскопист.

В 1776 году окончил госпитальную школу при Адмиралтейском госпитале в Петербурге, а в 1782 году — медицинский факультет Страсбургского университета. Защитил докторскую диссертацию на тему «О строении почек».

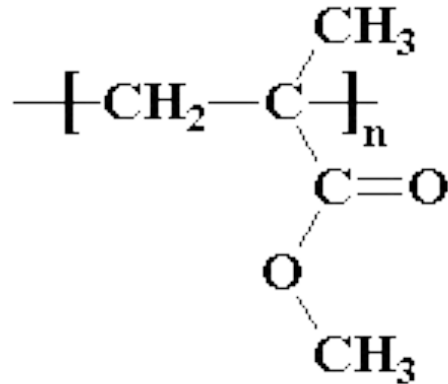
В 1895 году был использован целлулоид для закрытия костных дефектов после операций на черепе.

Целлуло́ид (от лат. cellula «клетка») — пластмасса на основе нитрата целлюлозы, содержащая пластификатор (дибутилфталат, касторовое или вазелиновое масло, синтетическая камфора) и краситель

**В 1939 году совместные усилия стоматологов и химиков
привели к созданию полимера АКР-7
(в основе представляющая собой полиметилметакрилат) для
изготовления челюстных и зубных протезов.**

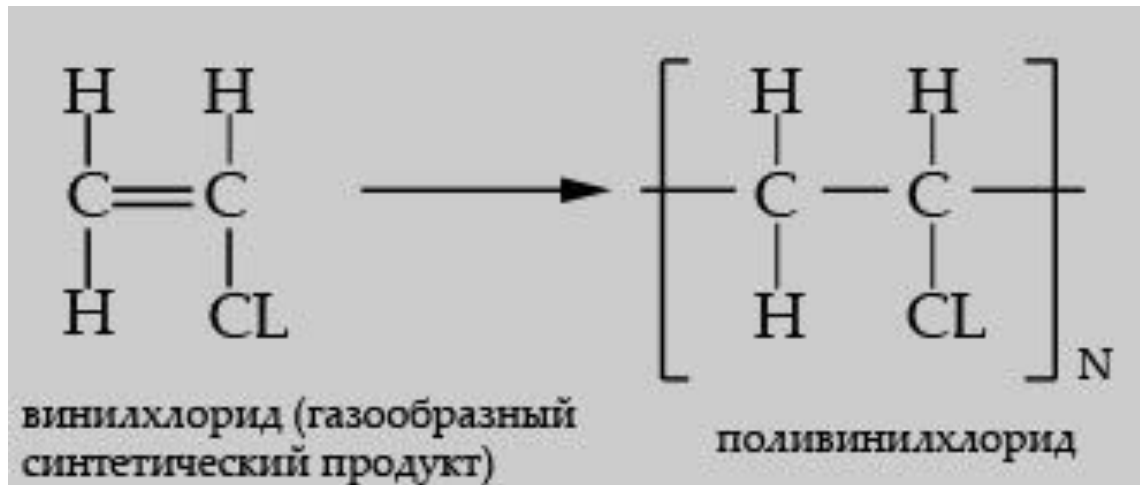


В 1943 году С. Федоровым из полиметилметакрилата впервые сделана заплата для закрытия дефекта черепа.



В настоящее время этот материал широко применяется у нас в стране и за рубежом. Из него изготавливают трубки для дренирования слезного мешка, гайморовой полости, протезы кровеносных сосудов, клапанов сердца, пищевода, желудка, мочевого пузыря, желчных протоков, уретры, хрусталика глаза; штифты и пластинки для фиксации костей при переломах, полимерные сетчатые «каркасы» для соединения кишок, сухожилий, трахеи.

Поливинилхлорид (хлорэтилен, хлорин)



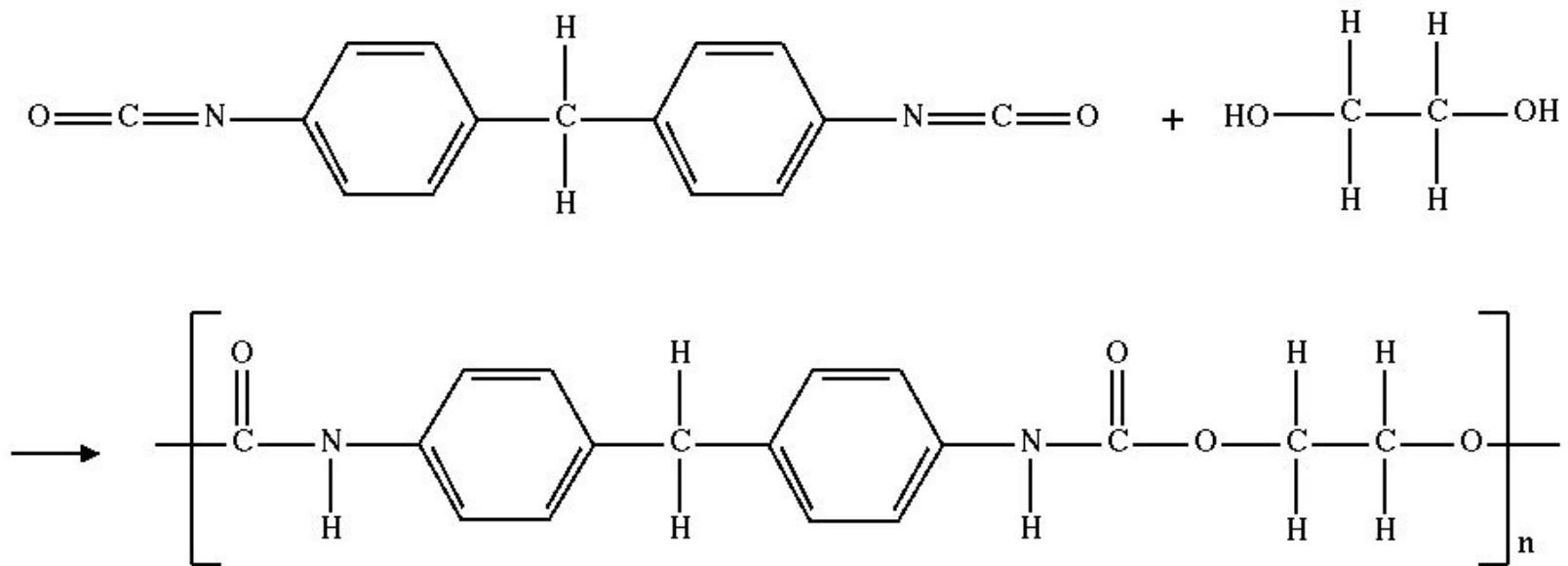
ПВХ используется в медицине уже более 50 лет. При этом его потребление в этой сфере постоянно растет.

Продукция из него крайне разнообразна и легко производима: контейнеры для крови и внутренних органов, катетеры, трубки для кормления, приборы для измерения давления, хирургически шины, интраартериальный каротидный шунт, блистер-упаковка для таблеток и пилюль.

Медицинские продукты из ПВХ могут быть использованы внутри человеческого тела, легко стерилизуются, не трескаются и не протекают.

Принятие ПВХ к использованию в медицине странами Евросоюза является свидетельством его полной медицинской безопасности.

Широкое применение в качестве медицинских полимеров находят полиуретаны.



Они обладают удовлетворительной тромборезистентностью и применяются для изготовления различных медицинских изделий, контактирующих с кровью в течении небольшого времени.

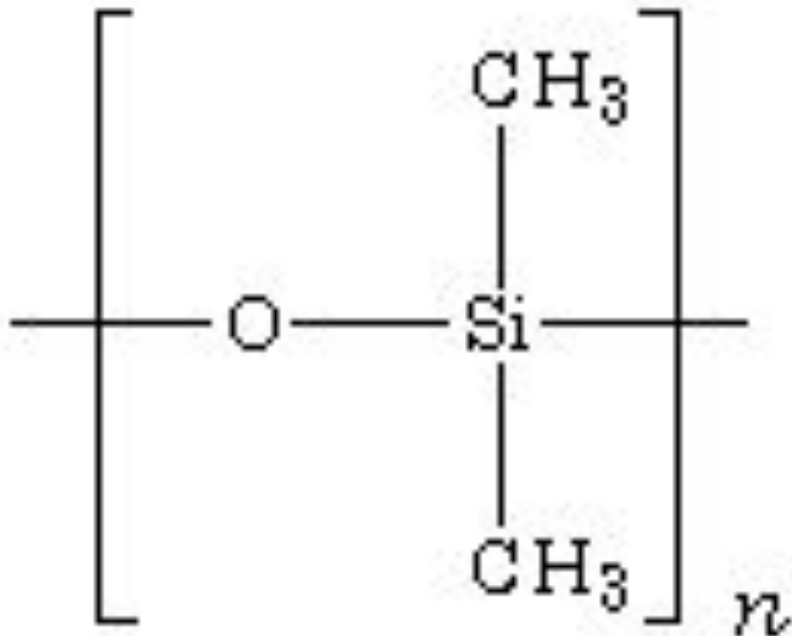
Полиуретаны могут использоваться для производства катетеров и трубок общего назначения, оборудования для кроватей, хирургических простыней или салфеток, раневых повязок, а также широкого диапазона устройств, изготовленных литьем под давлением.

Они подходят для целого ряда применений, где необходимо получить такие преимущества, как: рентабельность, долговечность, жесткость и высокие параметры устойчивости к нагрузке/напряжению.

Применение съемных зубных протезов с базисами из материала на основе полиуретана обеспечивает значительно более низкий уровень размножения болезнетворных микроорганизмов на поверхности протеза по сравнению с акриловыми базисами, что является профилактикой осложнений в период адаптации к зубному протезу

Силиконовые каучуки.

Синтез полисилоксанов осуществляется в результате последовательных реакций поликонденсации низкомолекулярных кремнийорганических многоатомных спиртов



В настоящее время синтезируют новые, более совершенные марки полисилоксанов. Среди них необходимо отметить **трифторпропиленметилполисилоксан**. Этот полимер обладает максимальной совместимостью с кровью и в меньшей степени, чем другие полимеры, вызывает образование тромбов. Полисилоксаны и силиконовые резины на их основе широко используются для создания искусственных клапанов сердца, мембраны искусственных клапанов сердца, частей аппаратов искусственного кровообращения и искусственной почки.

Искусственные клапаны сердца.

Трубки силиконовые— используются для:

- транспортировки различных сред, в качестве элементов перистальтических насосов и других медицинских назначений;**
- дренирования мочевого пузыря, почечных лоханок с одновременным орошением и без него;**
- дренирования желчных протоков в хирургии, гинекологии и урологии;**
- аспирационно-промывного лечения, с притоком воздуха, нагноительных процессов различной локализации, в том числе для лечения гнойных перитонитов.**

Из биологически инертного силикона изготавливаются пробки для укупорки флаконов с кровью, кровезаменителями, инфузионными растворами;

Ткани с силиконовым покрытием — на основе хлопчатобумажных текстилей используются в медицине для пошива бахил, фартуков, чехлов на матрасы и подушек.

Жидкие кремнийорганические полимеры – силиконовые масла – обладают еще одним чрезвычайно перспективным для использования в медицине свойством.

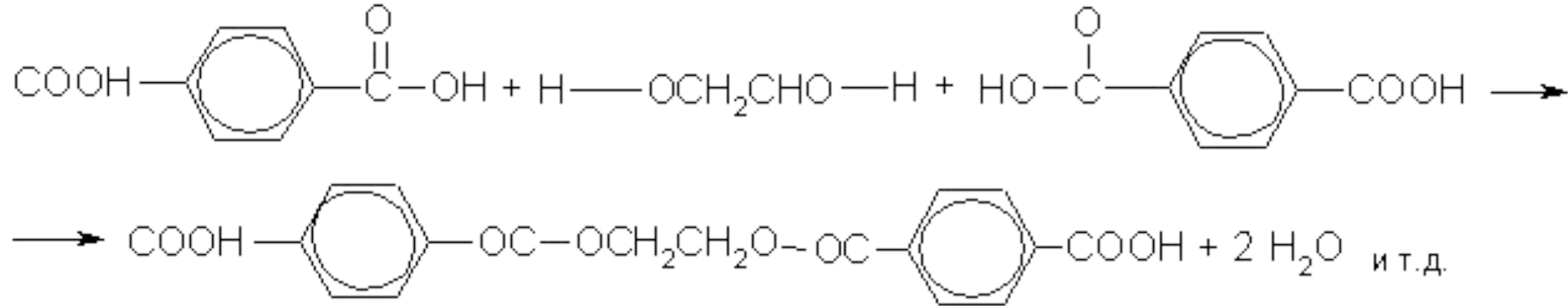
Силиконовые масла, так же как и некоторые фторсодержащие олигомеры и полимеры, способны растворять и удерживать до 20% кислорода.

Это свойство легло в основу их использования в качестве новых перспективных плазмозаменителей и «дыхательных жидкостей». Возможно, в будущем плазмозаменителей можно будет использовать аппаратах искусственного кровообращения.

Полиэфирные смолы

получаются в результате реакции поликонденсации дикарбоновых кислот и многоатомных спиртов.

Широкое применение в различных областях техники и медицины нашел **полиэтилентерефталат**. Эти волокна являются основой для изготовления протезов кровеносных сосудов.



Наличие небольших отверстий в этой стенке позволяет естественным тканям кровеносных сосудов прорасти в них, обеспечивая тем самым вживление и функционирование протеза.

Протезы из полиэфирных волокон вот уже более 20 лет с успехом используются для замены пораженных участков сосудистой системы.

1. Быстрое заживление ран

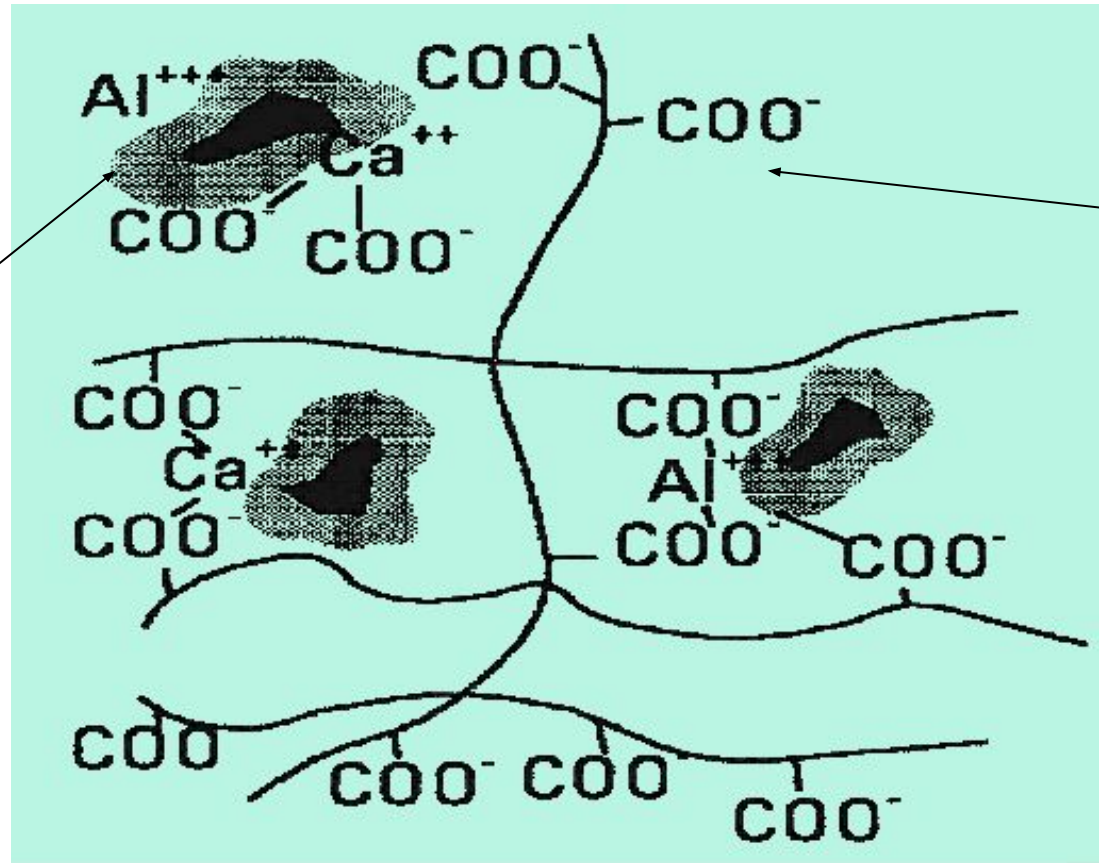
Исследователи из Шеффилдского университета представили испытанный в клинических условиях бинт для заживления ран. Выращенная на основе клеток пациента клеточная культура помещается на полимерную мембрану. Повязку прикладывают к ране пациента - клетки переходят с нее на живую ткань и способствуют быстрому заживлению.

Лечение хронических язв, которыми часто страдают диабетики, трофических язв, тяжелых ожоговых поражений часто занимает месяцы, а то и годы. Если это время можно сократить на порядок, а эффективность лечения будет доказана дальнейшими испытаниями, то эту разработку вполне можно сравнить с изобретением пенициллина.

2. Контактные линзы последнего поколения из стойких прозрачных гидрогелей

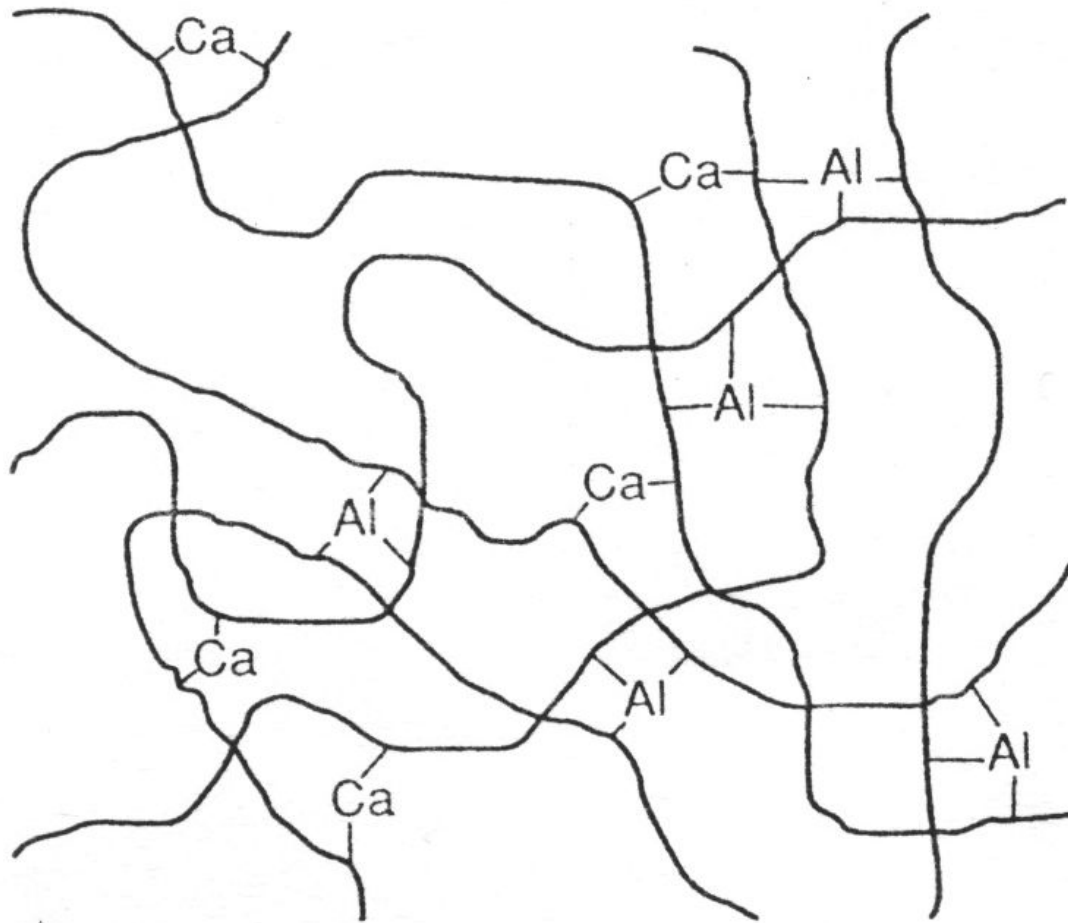
3. Светоотверждаемые стоматологические материалы

Стеклоиономерные цементы (СИЦ) частицы фторалюмосиликатного стекла в так называемом иономере — полимере, связанном ионами металлов



Частицы фторалюмосиликатного стекла (ФАС, FAS)

Молекула поликарбоновой кислоты



Стадия отвердевания стеклоиономерного цемента: поперечное смешивание молекул поликислот трёхвалентными ионами с образованием пространственной структуры полимера.



Спасибо за внимание!