

**Введение (общие представления) для 310-
ВМС (Введение в специализацию) и для
ФФФХИ (магистров-физиков по
договорённости с их деканатом)**

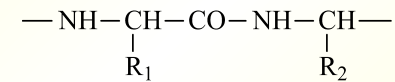
**Химические реакции с участием
макромолекул (для тех же)**

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ

Белки

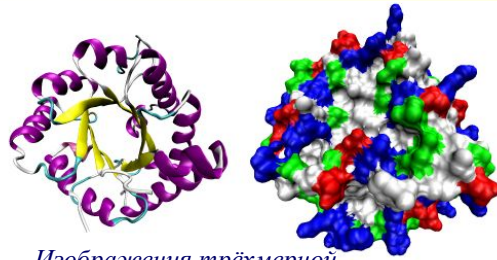
простые

состоят только из аминокислотных остатков



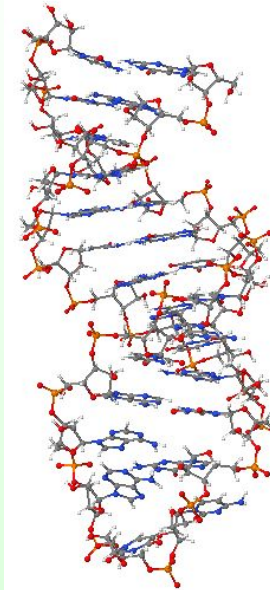
сложные

комплексы полипептидов с НК, полисахаридами, Me, ферменты

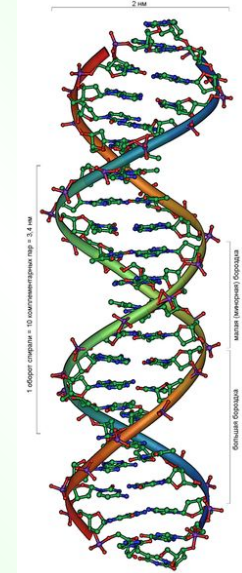


Изображения трёхмерной структуры фермента

Нуклеиновые кислоты (РНК, ДНК)



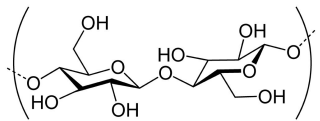
Рибонуклеиновая кислота (РНК)



Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК)

Полисахариды

(целлюлоза, крахмал, декстраны, хитин и др.)



Целлюлоза в форме полимера β -глюкозы



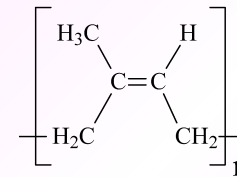
Крахмал

Полиуглеводороды

(натуральный каучук, гуттаперча)



Самые большие в мире крупногабаритные шины для карьерных самосвалов



Сбор латекса гевеи (Шри-Ланка)

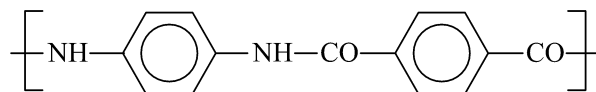
Суперпрочные волокна



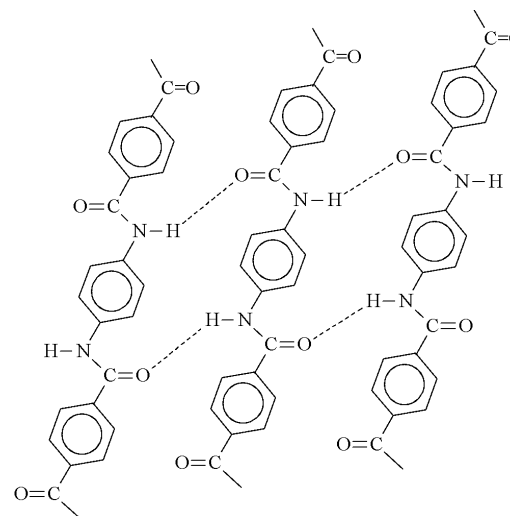
Паутина – простейшее волокно, созданное природой. В шесть раз прочнее стали, в восемь раз легче. Проявляет эластические свойства, растягивается на 30-40% перед разрывом.

Химический состав: белок (глицин, аланин, серин)

Кевлар



полифенилентерефталамид



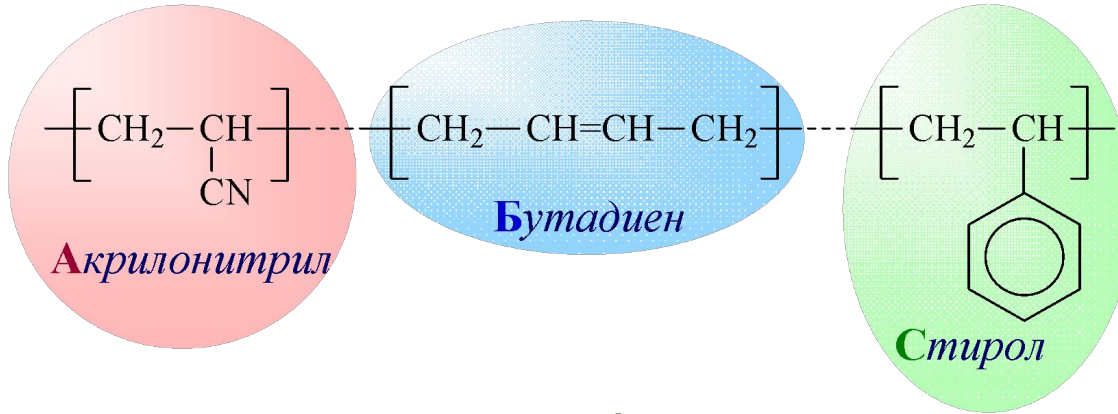
Прочность ориентированного волокна ПЭ

	Напряжение при разрыве, ГПа	$E_{упр}$, ГПа
ПЭ	20	260
ПЭ ⊥	0,2	3

Механические свойства

	ρ , г/см ³	σ прочность на разрыв, кН/мм ²	$\frac{\sigma}{\rho}$, удельная прочность
Сталь	7,8	2,7	0,35
Стекло	2,5	2,0	0,80
Найлон	1,14	0,8	0,70
Кевлар	1,45	2,5	1,72

Тройные сополимеры – АБС-пластики



Свойства	Полистирол	АБС пластики
Ударная прочность, кДж/м ²	1.5 – 2.0	10 – 30
Удлинение, %	1 – 2	10 – 25



АБС-пластики используют для получения крупно-габаритных изделий – крылья и кузова автомобилей, корпуса радиоприемников, телевизоров, фото- и видеокамер, чемоданы и сумки и др.

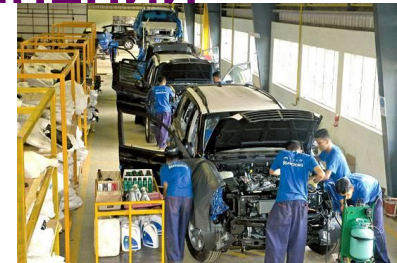


ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

4

ПЛАСТИКИ

Машиностроение;
Авиационная промышленность; автомобилестроение;
Космическая промышленность;
Электротехника; электроника (DVD и CD диски)
Бытовая техника (телевизоры, видеосистемы, компьютеры);
Строительство; телекоммуникация



ВОЛОКНА

Текстильная и легкая промышленность;
Природные (шерсть, хлопок) и искусственные (нейлон, полиэфиры) волокна



ЭЛАСТОМЕРЫ (КАУЧУКИ)

Авто- и авиационные, эластичные материалы

ПЛЕНКИ

Упаковочные материалы;
Аудио-, видео- пленки;
Сельское хозяйство (парники)



ПОКРЫТИЯ

Лакокрасочная промышленность;
Мебельная промышленность

КЛЕИ

Разнообразные виды промышленности

БУМАГА

Целлюлозно-бумажная промышленность



ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ

МАКРОМОЛЕКУЛА:

совокупность атомов или атомных групп, разных или одинаковых по химической природе, соединённых ковалентными связями в длинную, гибкую, цепную конструкцию



ПОЛИМЕРЫ: особый класс химических соединений, состоящих из макромолекул, специфика свойств которых обусловлена большой длиной, цепным строением и гибкостью их макромолекул.

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

- Невыполнение закона постоянства состава в ходе синтеза или химических превращений полимеров
- Способность кодировать, сохранять и передавать генетическую информацию (ДНК, РНК)
- **Высокоэластические деформации (~ сотни %)**
- Резкое изменение физико-механических свойств при добавлении небольших количеств низкомолекулярных веществ (пластификация, сшивание)

Образование очень вязких растворов при малых концентрациях

Способность к набуханию (ограниченное, неограниченное – раствор)

Способность к образованию анизотропных структур (волокна, плёнки)

Деструкция (деполимеризация)

Способность макромолекул превращать химическую энергию в механическую

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ

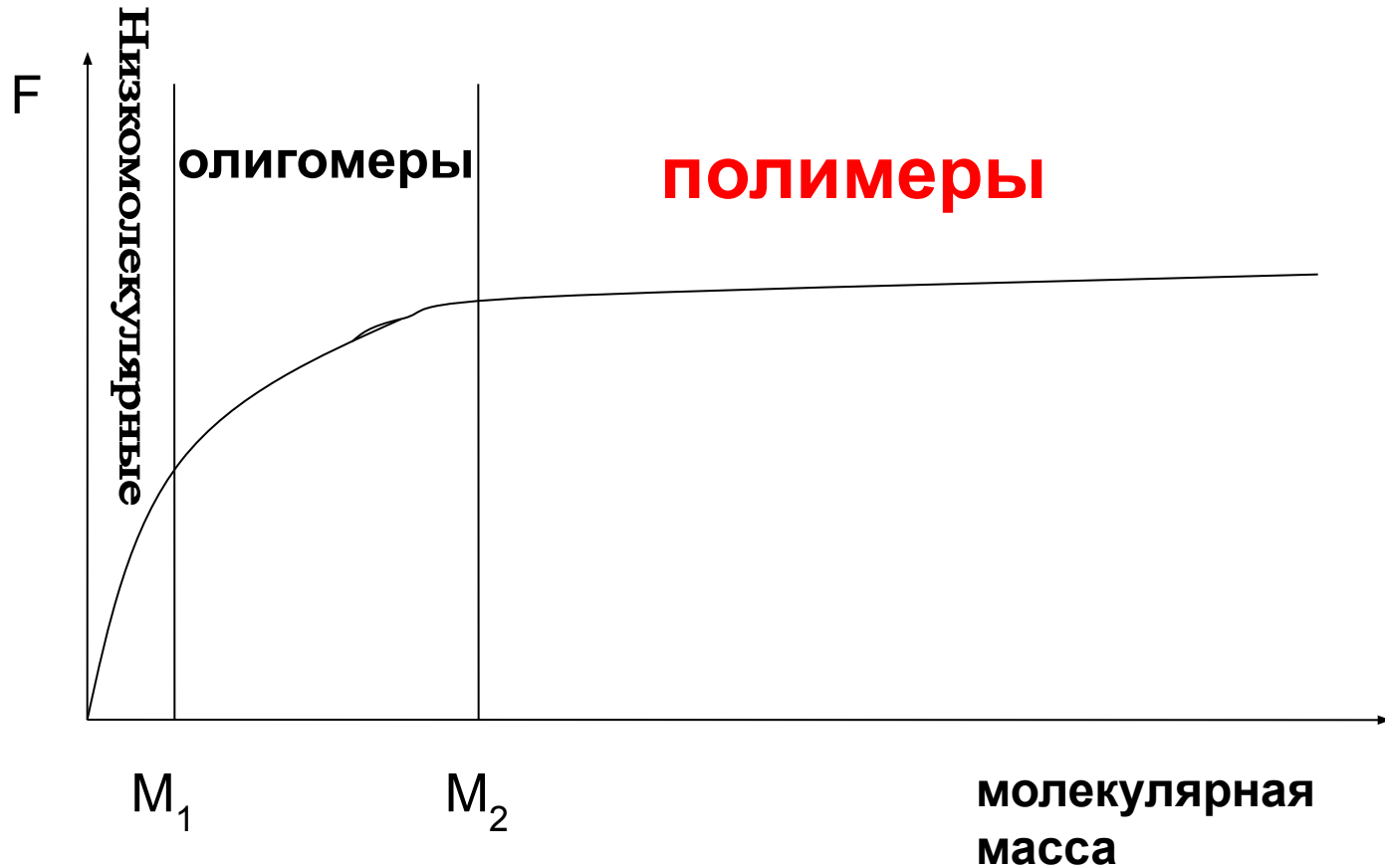
КОНФОРМАЦИЯ

макромолекулы – **взаимное расположение** атомов или атомных групп в **макромолекуле**, которое **МОЖЕТ изменяться без разрыва ковалентных связей основной цепи** за счет внутреннего вращения вокруг химических связей основной цепи, а также упругости химических связей и валентных углов.

КОНФИГУРАЦИЯ

макромолекулы – **взаимное расположение** атомов или атомных групп в **макромолекуле**, которое формируется при синтезе полимера и **не может изменяться без разрыва ковалентных связей основной полимерной цепи** (алгоритм, согласно которому мономерные звенья соединены друг с другом в макромолекуле).

ЗАВИСИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ТВЁРДОГО ТЕЛА (ПОЛИМЕРА) ОТ ЕГО МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ



F – характеристики твердого тела (полимера)

$T^{\circ}\text{пл.}$; $T^{\circ}\text{размягчения.}$; $E_{\text{акт. вязкого течения}}$; деформация и др.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

по происхождению

1. природные
2. искусственные
3. синтетические

по геометрии основной цепи

1. линейные
2. разветвленные
3. гребнеобразные
4. лестничные
5. дендритные и др.

по типу атомов в молекуле

органические
элементоорганические
неорганические

по типу мономерных звеньев

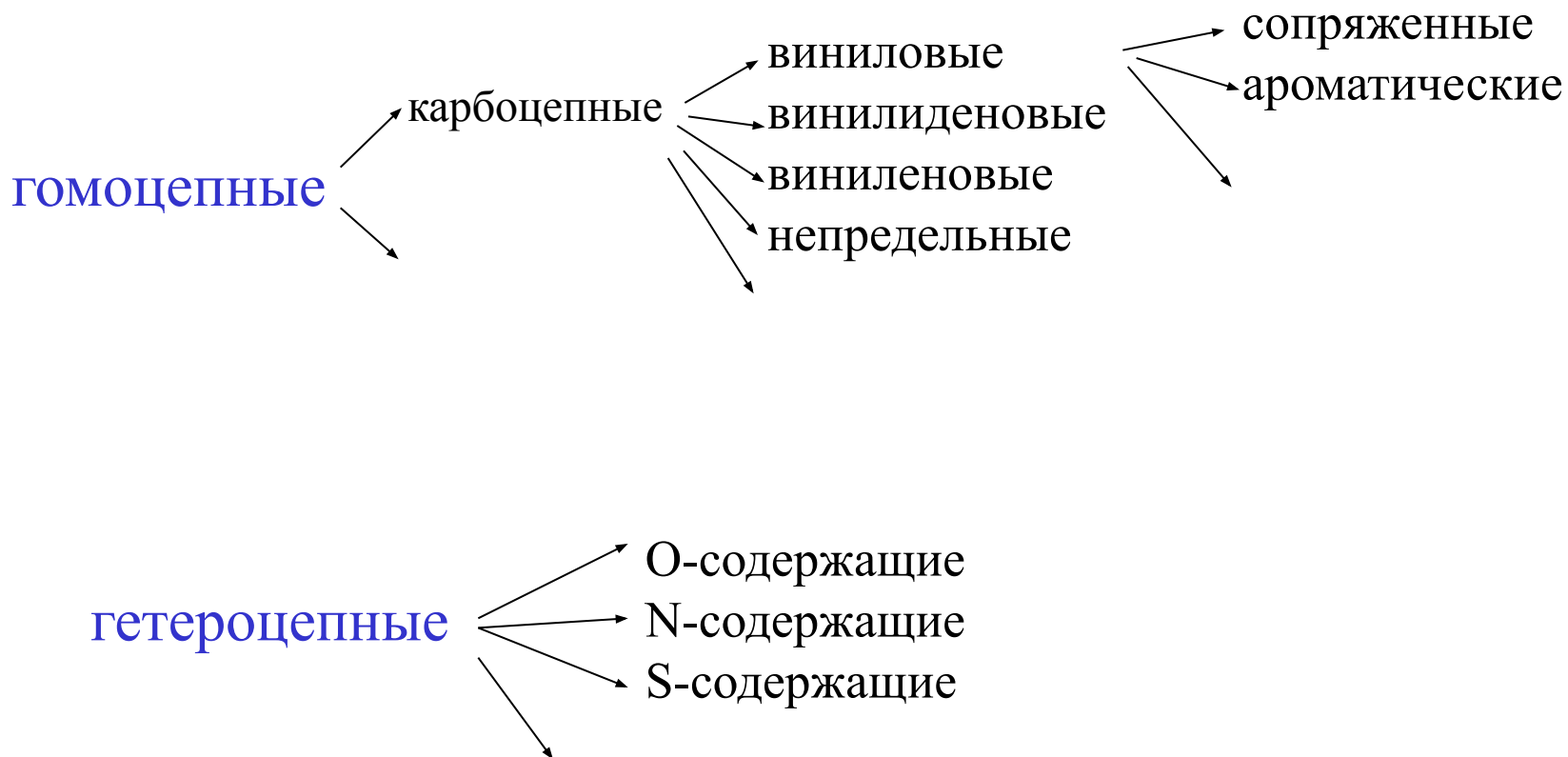
1. гомополимеры
2. сополимеры
 - а) статистические
 - б) чередующиеся
 - в) блочные
 - г) привитые

по функциональным группам в макромолекуле

углеводороды
спирты
кислоты
амиды
амины
простые и сложные эфиры
ацетали и др.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

ПО ТИПУ АТОМОВ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ



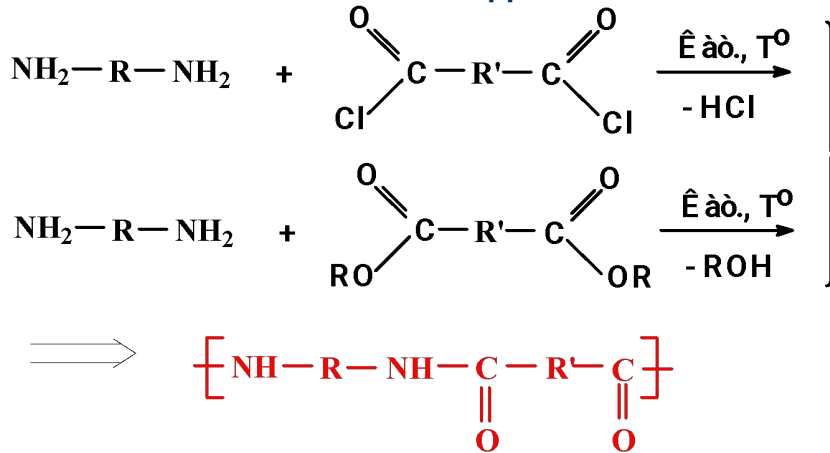
задачи

- К каким типам полимеров (с точки зрения классификации) относится **полиамид-6 ?**
 - 1. линейный
 - 2. элементоорганический
 - 3. гетероцепной
 - 4. сложный полиэфир
 - 5. гомоцепной
 - 6. полиамид
 - 7. карбоцепной
 - 8. органический
- Ответы: **7 18 10 14**
- (дайте правильный ответ, который является суммой из предложенных вариантов классификации)

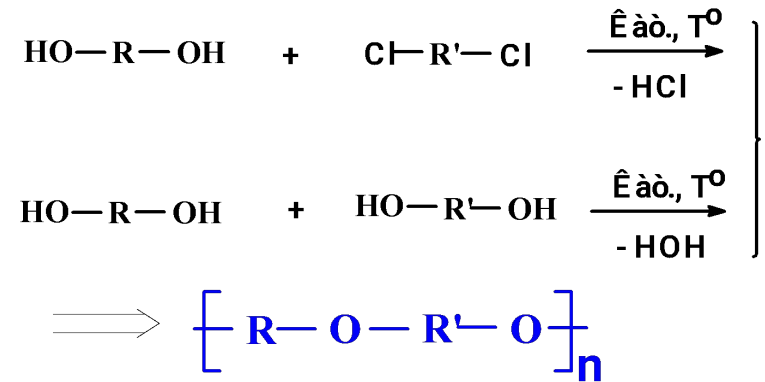
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ (ступенчатый процесс)

процесс)

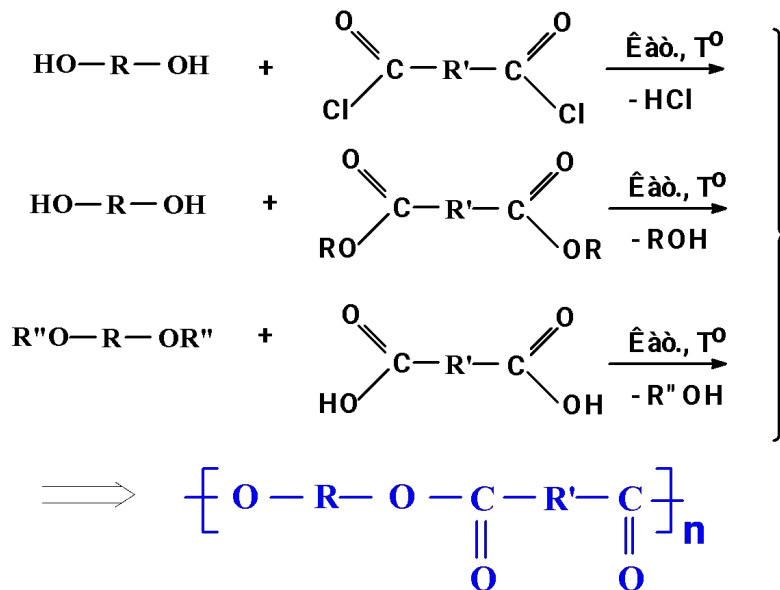
Полиамиды



Простые
ПОЛИЭфиры

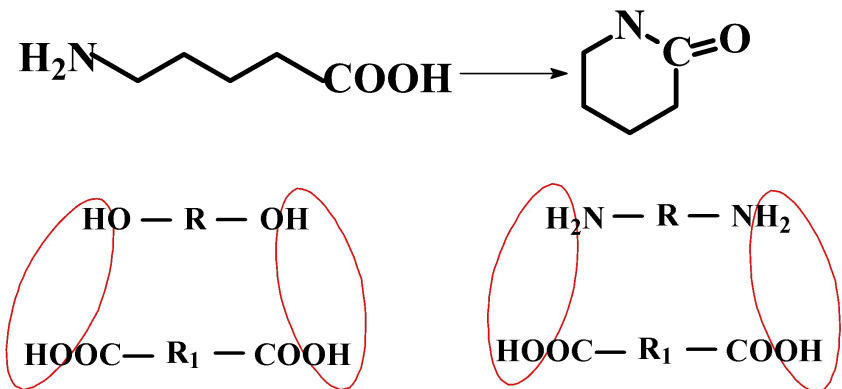


Сложные
ПОЛИЭфиры



Побочные реакции: внутри- и межмолекулярная циклизация

Устойчивые циклы: 5, 6, 12, 20-членные



задачи

- Среди перечисленных полимеров выделите **гетероцепные:**
- 1. полиметилметакрилат
- 2. полиамид 6,14
- 3. целлюлоза
- 4. полиформальдегид
- 5. полиэтиленоксид
- 6. полиакриламид
- 7. полиакрилонитрил
- 8. полиэтилентерефталат

- Ответ: **22 16 11 все**
- (дайте правильный ответ)

КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Гибкость макромолекулы –

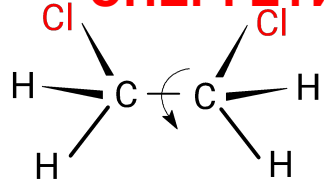
способность её изменять свою конформацию при тепловом движении в основном за счёт:

внутреннего вращения вокруг одинарных связей в основной цепи, а также слабых деформаций валентных углов и слабого изменения межатомных расстояний



КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

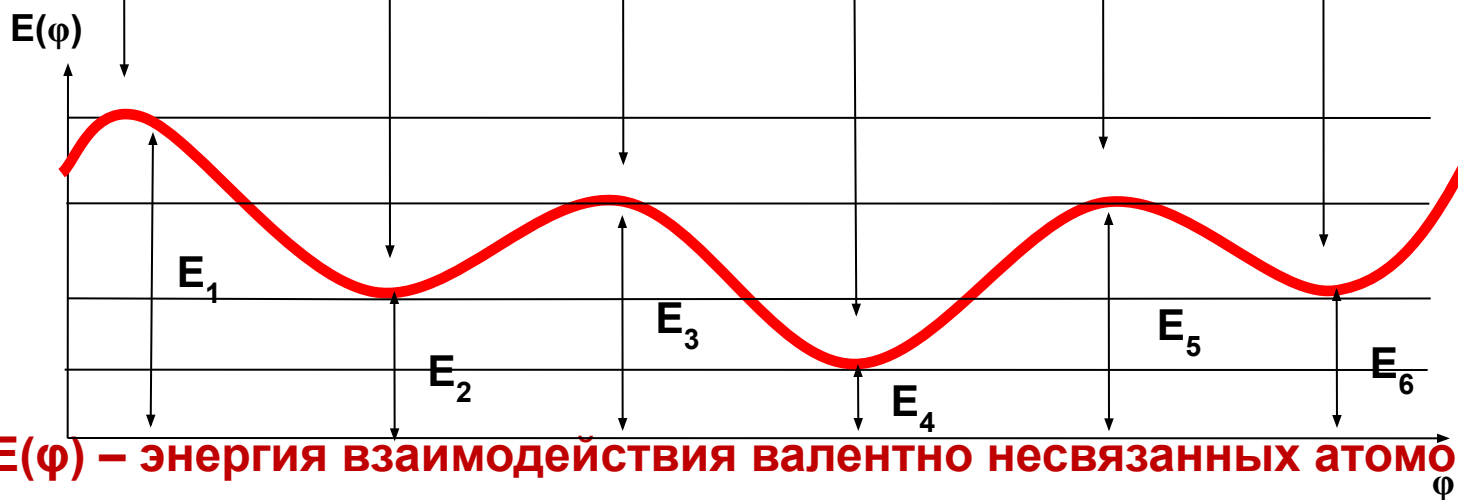
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ



Дихлорэтан

Проекции Ньюмена

1 (0°, 360°)	2 (60°)	3 (120°)	4 (180°)	5 (240°)	6 (300°)
E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6



$$E_1 \approx 12,5 \text{ ккал/моль}$$

$$E_3 \sim E_5 \approx 8,5 \text{ ккал/моль}$$

$$E_4 \approx 4,8 \text{ ккал/моль}$$

$$E_2 \sim E_6 \approx 6,5 \text{ ккал/моль}$$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ГИБКОСТЬ

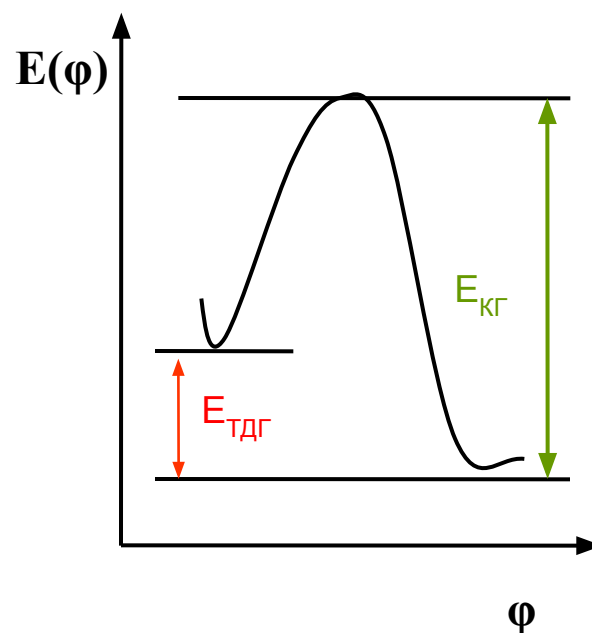
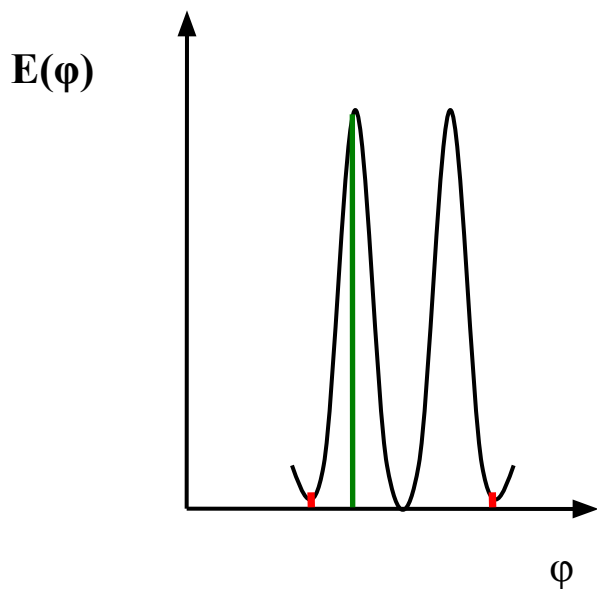
(ТДГ) — характеризует потенциальную возможность макромолекулы принимать разные конформации ($E_{\text{ТДГ}}$)

КИНЕТИЧЕСКАЯ ГИБКОСТЬ (КГ) —

характеризует скорость перехода из одной конформации в другую ($E_{\text{КГ}}$)

Фрагменты энергетических диаграмм макромолекул

$E(\varphi)$ — энергия взаимодействия валентно несвязанных атомов в молекуле



КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Факторы, уменьшающие гибкость (КГ и ТДГ) макромолекулы

Наличие в основной цепи:

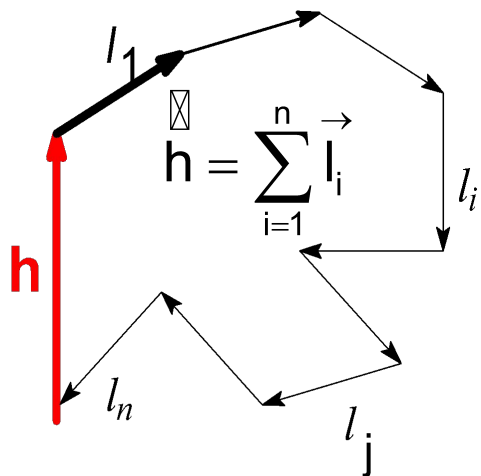
- кратных связей (-C=C-, -C=N-)
- жёстких фрагментов (ароматические кольца, ангидридные циклы)
- объёмистых заместителей
 - внутримолекулярных взаимодействий (водородные связи, кулоновские взаимодействия)

Несимметричность строения основной цепи

Нерегулярность строения цепи

Модель свободно-сочленённой цепи

1. Цепь состоит из n повторяющихся сегментов (звеньев), имеющих скалярную величину (длину) l и направление (вектор)
2. Свободное (!) [от 0 до 360°] сочленение между сегментами



Для одной конформации:

$$h^2 = \vec{h} \cdot \vec{h} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i \cdot \sum_{i=1}^n \vec{l}_i = \left(\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots + \vec{l}_n \right) \cdot \left(\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots + \vec{l}_n \right) =$$

$$= \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_1 + \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_n + \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_1 + \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_n + \dots + \vec{l}_n \cdot \vec{l}_1 + \vec{l}_n \cdot \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_n \cdot \vec{l}_n$$

$$h^2 = \sum_{i=1}^n l_i^2 \cos \theta_{ii} + \sum_{i,j=1, i \neq j}^n l_i l_j \cos \theta_{ij}$$

$$\langle h^2 \rangle = nl^2 + \sum_{i,j=1, i \neq j}^n l_i l_j \langle \cos \theta_{ij} \rangle$$

Free rotation $\Rightarrow \langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$

Проведём усреднение h^2 по всем конформациям, конформация задаётся набором углов θ_{ij} .

$$\overline{h^2} = nl^2$$

$$L = nl$$

$$A = \frac{L}{(\overline{h^2})^{1/2}} = \frac{nl}{\sqrt{nl}} = \sqrt{n}$$

СТАТИСТИЧЕСКИЙ СЕГМЕНТ (СЕГМЕНТ КУНА)

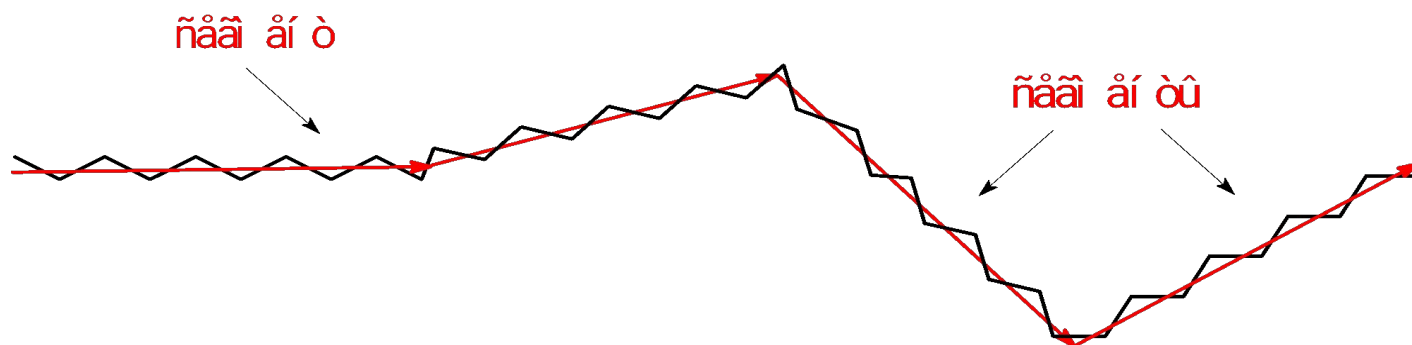
– **модельный (условный) отрезок-вектор**, соединяющий первое и i

мономерные звенья реальной макромолекулы. **На i -м звене**

теряется корреляция взаимного влияния звеньев при вращении

вокруг связей основной цепи (сочленение между сегментами Куна

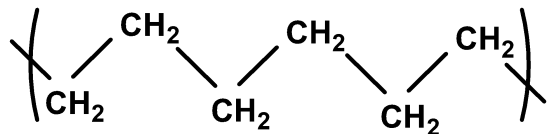
свободное(!) - угол меняется от 0 до 360°).



$$\bar{h}^2 = ZA^2$$

A – длина сегмента, Z – число сегментов в цепи

МОДЕЛЬ ЦЕПИ С ФИКСИРОВАННЫМИ ВАЛЕНТНЫМИ УГЛАМИ



валентный угол = 109° , тогда $\theta = 71^\circ$

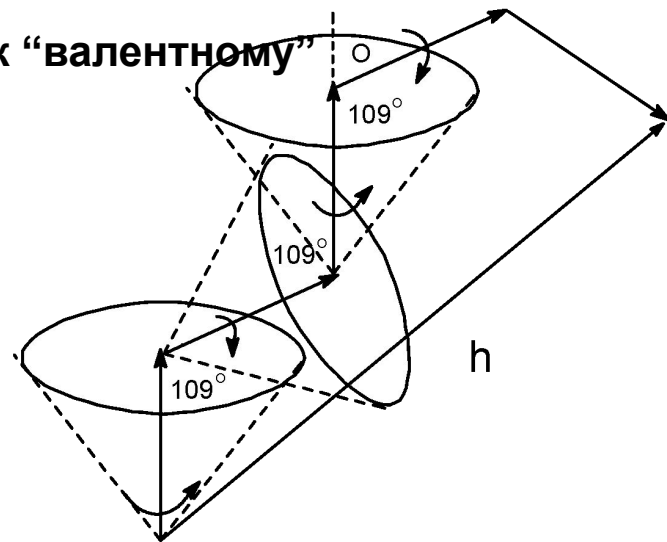
θ – угол, дополнительный к “валентному”

$$\bar{h}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$$

$$L = nl \cos \left(90 - \frac{\theta}{2} \right) = nl \sin \frac{\theta}{2}$$

$$\bar{h}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos 71^\circ}{1 - \cos 71^\circ} = nl^2 \frac{1 + 0,33}{1 - 0,33} \approx 2nl^2$$

n -число связей C-C, l – длина каждой из них



МОДЕЛЬ МАКРОМОЛЕКУЛЫ С УЧЁТОМ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ (φ)

$$\bar{h}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}}$$

Учитывается вероятность каждого из углов вращения φ

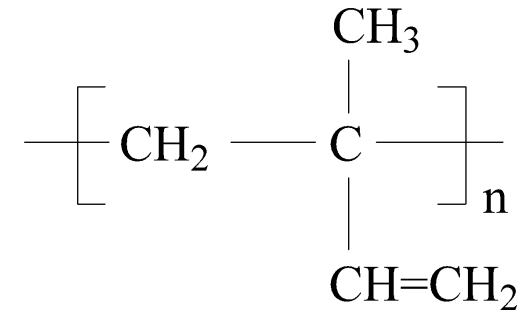
$$\overline{\cos \varphi} = \frac{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{E(\varphi)}{kT}} \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{E(\varphi)}{kT}} d\varphi}$$

Задача 3. Во сколько раз (максимально), но без разрыва химических связей, можно растянуть макромолекулу 1,2-полиизопрена с молекулярной массой $6,8 \cdot 10^5$?

Принять модель свободно-сочленённой цепи.

Решение:

Надо найти отношение (A_c) длины предельно вытянутой макромолекулы (L) к расстоянию между концами (h).



$M = 68 \text{ г/моль}$

Для модели свободно-сочленённой цепи

$$\begin{aligned} \bar{h}^2 &= nl^2 \\ L &= nl \end{aligned}$$

$$n = \frac{6,8 \cdot 10^5}{68} = 10^4$$

$$A_c = \frac{L}{h} = \frac{nl}{\sqrt{nl}} = \sqrt{n}$$

$$\sqrt{n} = 100$$

Ответ: макромолекулу 1,2-полиизопрена можно растянуть в 100 раз

Задача 4. Во сколько раз (максимально), но без разрыва химических связей, можно растянуть макромолекулу 1,2-полиизопрена с молекулярной массой $6,8 \cdot 10^5$?

Принять модель с фиксированными углами между сегментами (с фиксированными валентными углами)

Решение:

$$A_{\phi} = \frac{L}{\bar{h}} \quad L = nl \cos\left(90 - \frac{\theta}{2}\right) = nl \sin \frac{\theta}{2} \quad (\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}} = l\sqrt{n} \sqrt{\frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}}$$

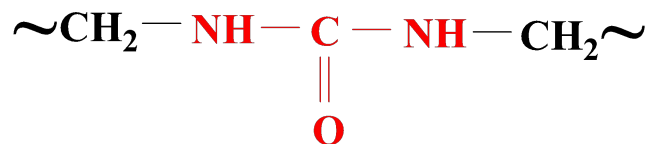
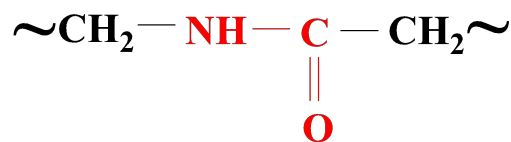
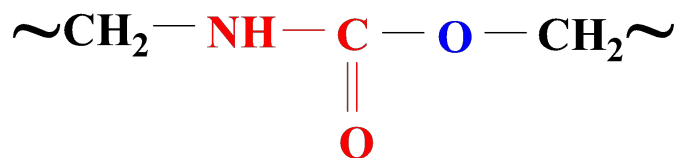
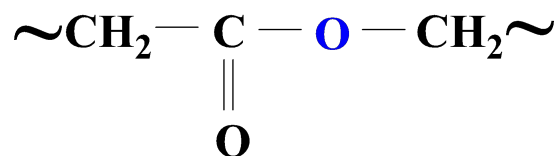
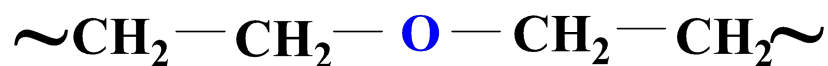
θ – угол, дополнительный к валентному

$$A = \frac{nl \sin \frac{\theta}{2}}{l\sqrt{n} \sqrt{\frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}}} = \frac{\sqrt{n} \sin \frac{\theta}{2}}{\sqrt{\frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}}}$$

Ответ: макромолекулу 1,2-полиизопрена можно растянуть в A раз.

(Посчитайте сами)

Зависимость гибкости макромолекулы от химического строения



Уменьшение гибкости макромолекул

простой полиэфир

сложный полиэфир

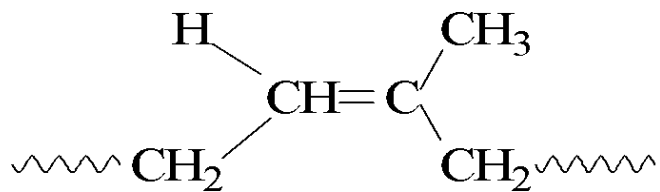
полиуретаны

полиамиды

полимочевины

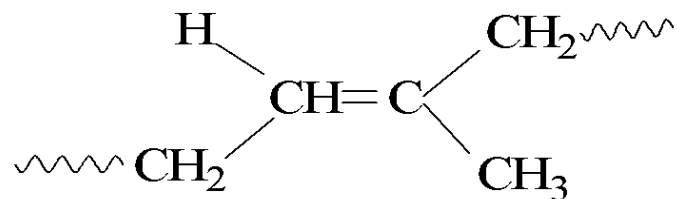
КОНФИГУРАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

1. Геометрическая изомерия (цис-, транс-) для макромолекул с кратными **-C=C-** связями в **основной цепи**



Цис-изомерия

Син-конфигурация

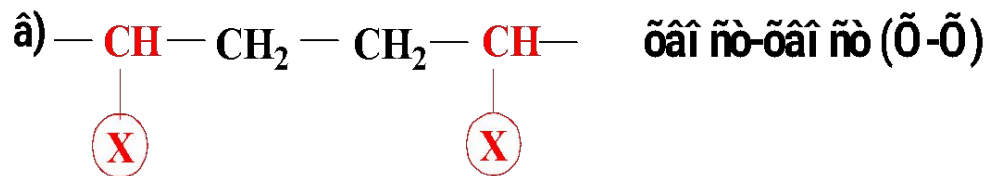
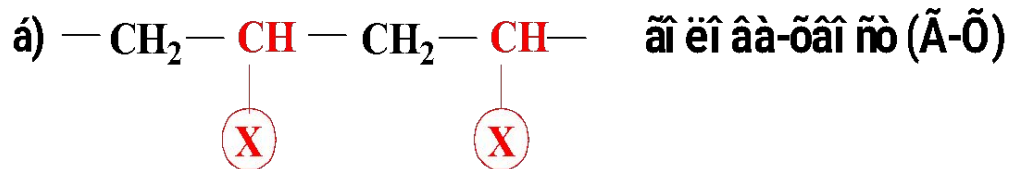
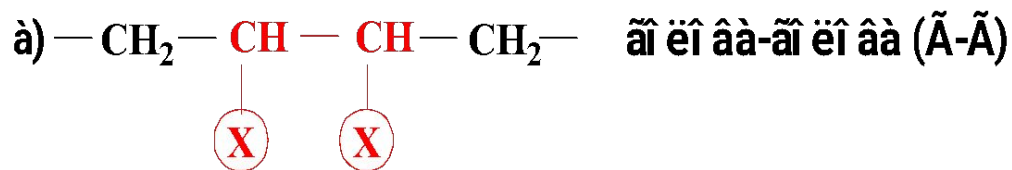
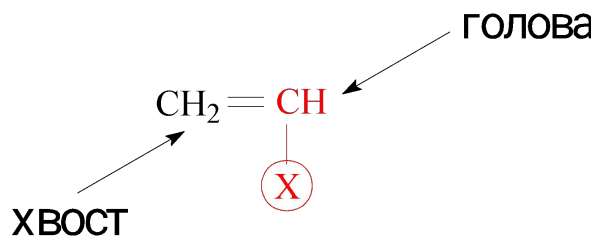


Транс-изомерия

Анти-конфигурация

КОНФИГУРАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

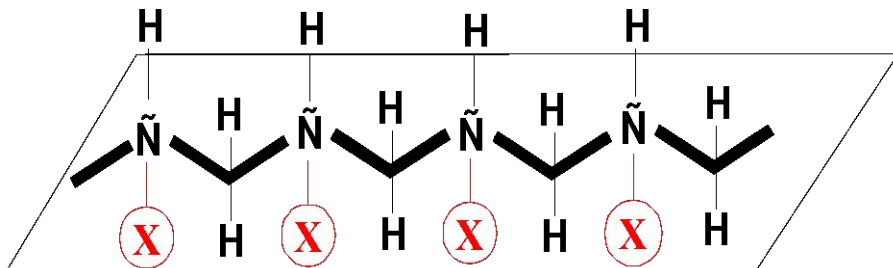
2. "Локальная" изомерия (на примере макромолекул винилового ряда для двух соседних мономерных звеньев)



КОНФИГУРАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

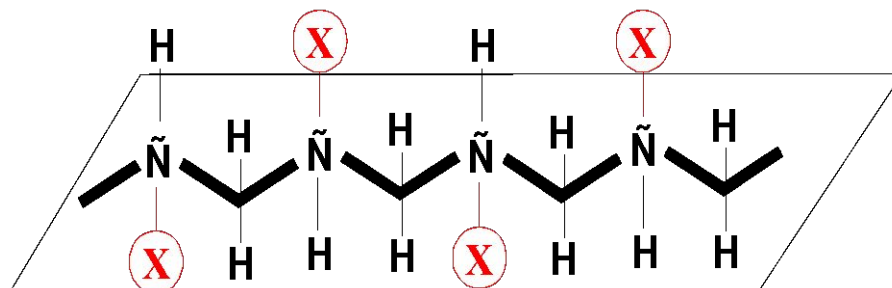
3. Стереои́зомерия для макромолекул, имеющих **асимметрический атом в основной полимерной цепи**

а) макромолекулы с **псевдоасимметрическим атомом углерода**, не проявляющие оптической активности



èçî òàèòè÷ãñêéé
èçî ì áð

Заместители **X** располагаются по **одну** сторону от плоскости основной цепи

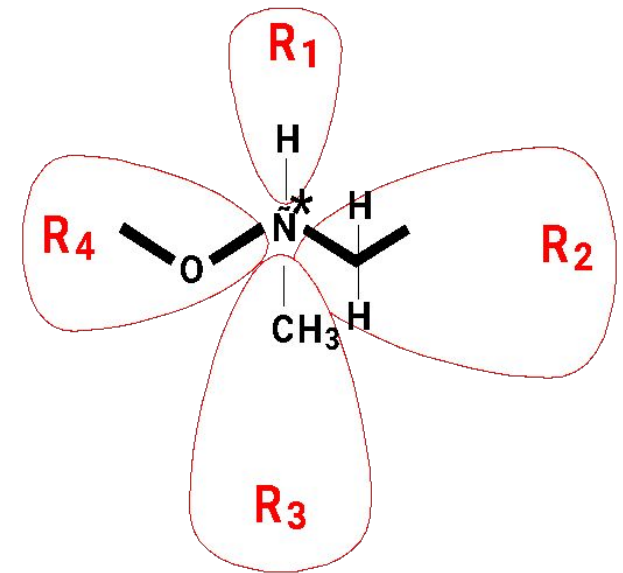
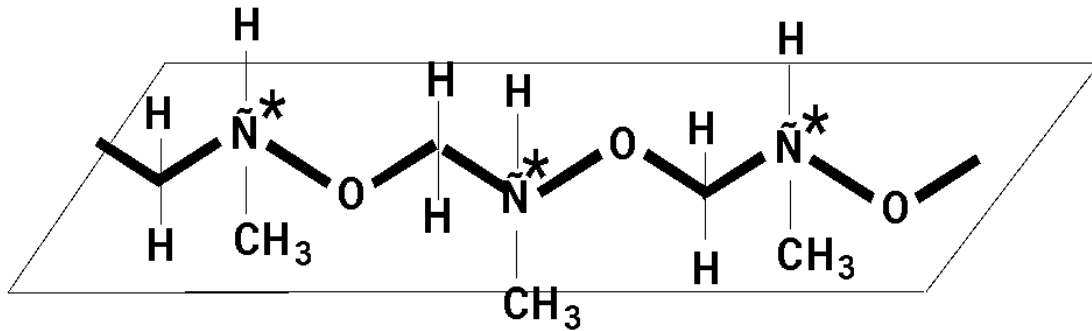


ñèí äèî òàèòè÷ãñêéé
èçî ì áð

Заместители **X** располагаются по **разные** стороны от плоскости основной цепи

КОНФИГУРАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

б) макромолекулы с **асимметрическим атомом углерода, проявляющие оптическую активность**



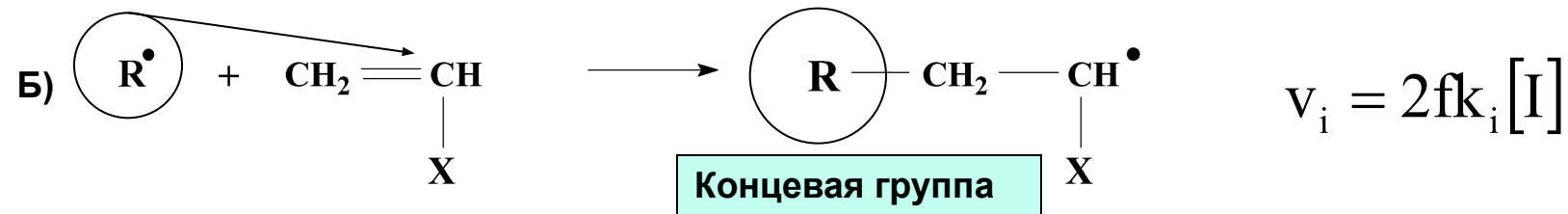
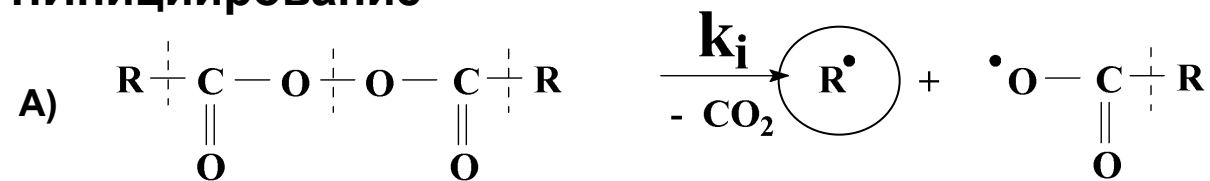
ï î èèï ðî î èèáí î êñèä (ï î î)

C* - àñèì ì àòðè÷áñêèé àòì ì óãèäîí àà

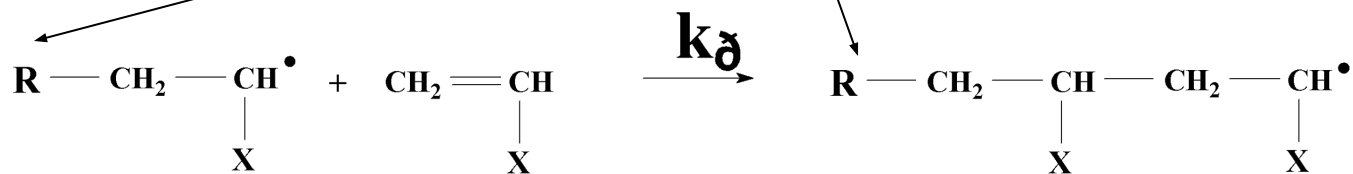
- Сколько вариантов конфигурационных изомеров возможно для двух мономерных звеньев метилметакрилата
- для двух мономерных звеньев винилиденхлорида
- для двух мономерных звеньев бутадиена

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

1. Иницирование



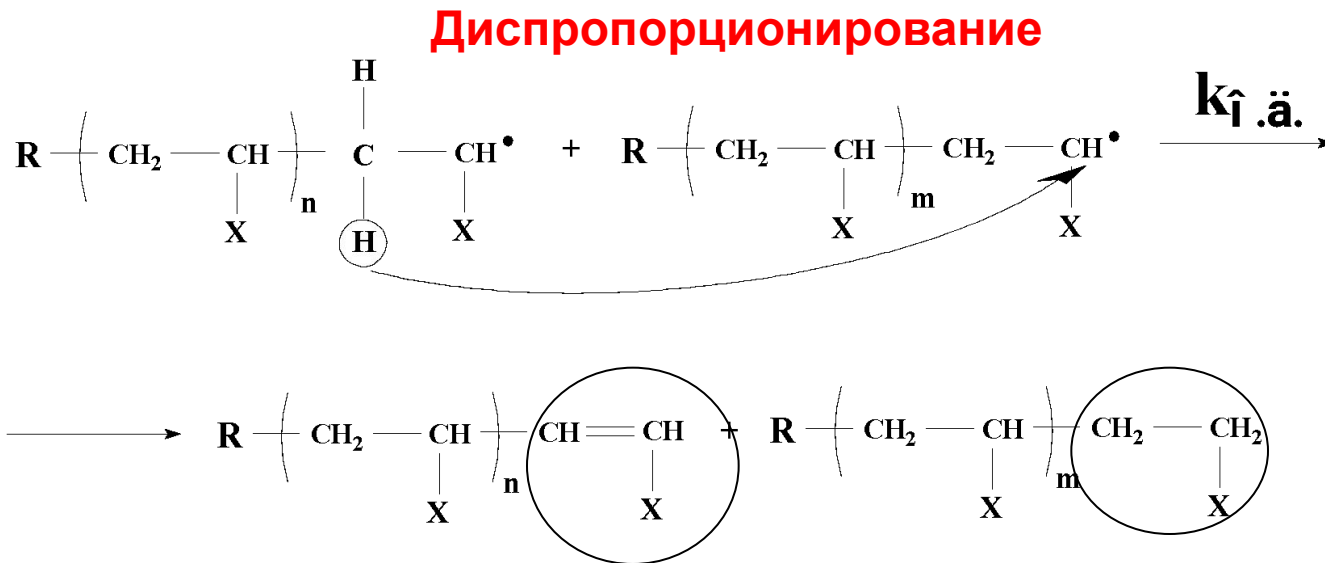
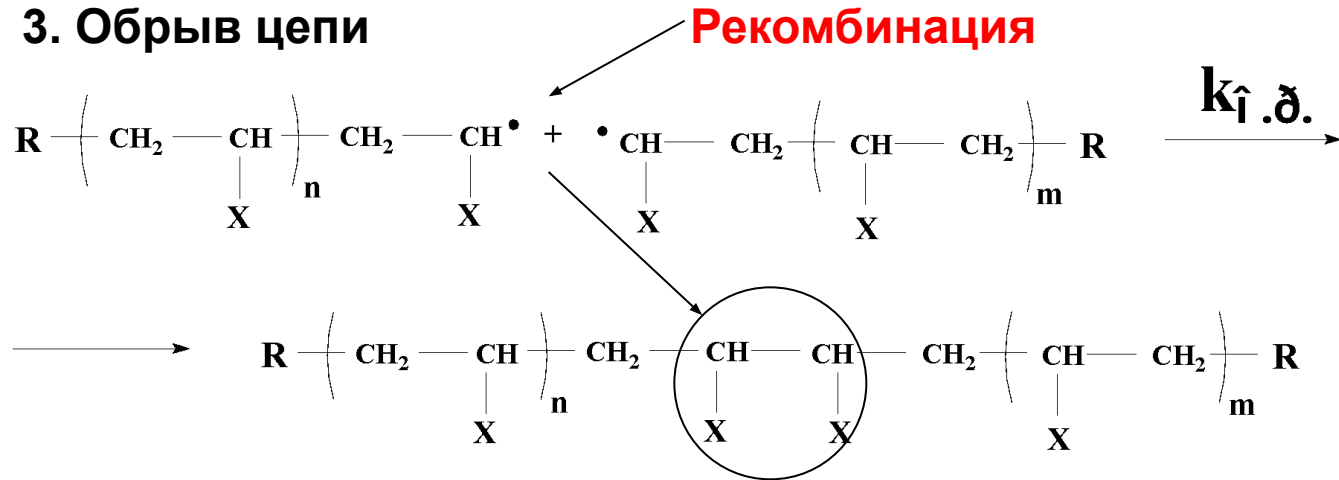
2. Рост цепи (полимеризация)



$$v_p = k_p[M] \cdot [R^\bullet]$$

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

3. Обрыв цепи

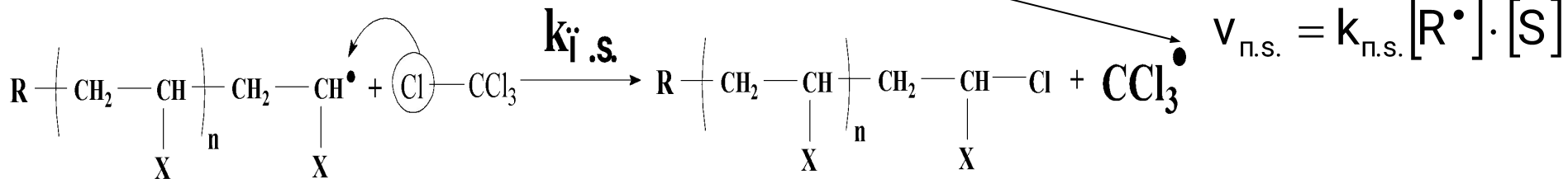


$$v_0 = k_0 [R^\bullet]^2$$

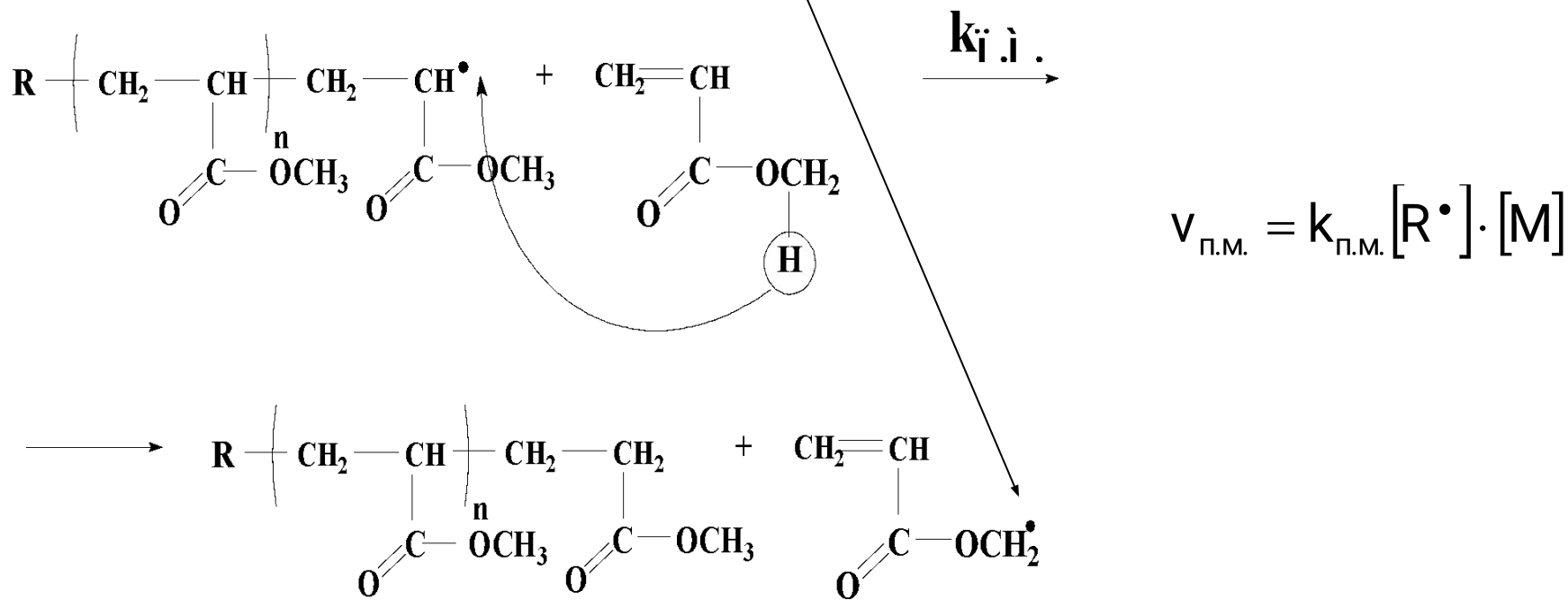
РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

4. Передача цепи (на другие частицы)

на растворитель



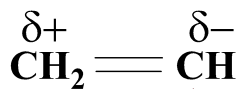
на мономер



АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

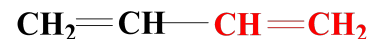
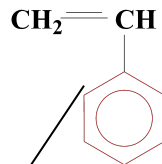
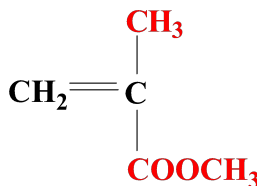
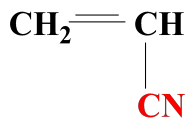
✓ Мономеры

ВИНИЛОВЫЕ мономеры с электроакцепторными заместителями



Роль **X** – стабилизация аниона

X – нитрил, сложноэфирная группа, арил, винил



акрилонитрил метилметакрилат

стирол

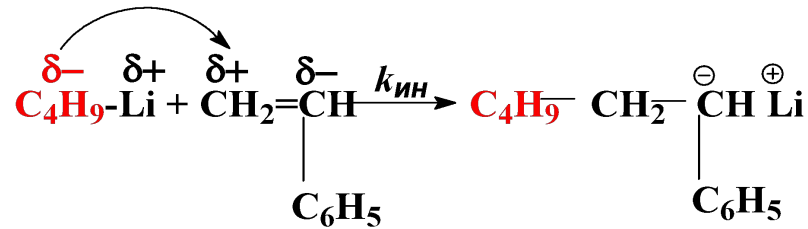
1,3-бутадиен

Образование обобщенной единой ароматической системы ПИ-связей (бензольного ядра) приводит к значительному энергетическому повышению устойчивости системы примерно на 40 ккал\моль по сравнению с системой с тремя изолированными кратными связями. Это является одной из причин того, что в зависимости от конкретных условий реакции, ароматическое кольцо проявляет либо электроакцепторные, либо электро-донорные свойства

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

1) Иницирование алкилами металлов (Li, Na, K)

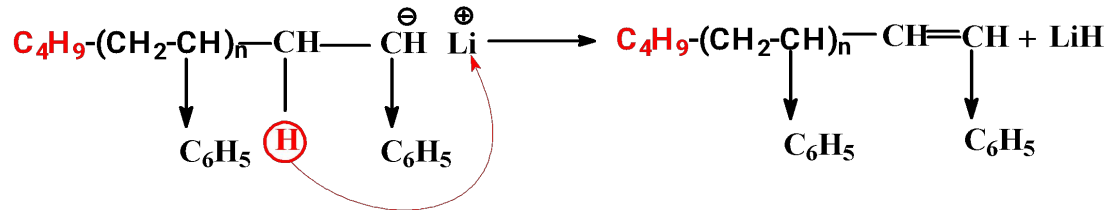
$$V_{ин} = k_{ин} [C_4H_9Li][M]$$



ОБРЫВ И ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ

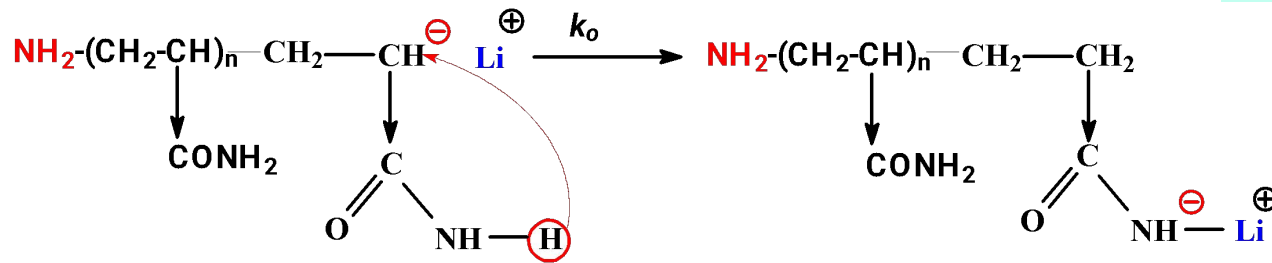
✓Обрыв кинетической цепи

1. перенос гидрид-иона (энергетически невыгодно!)



2. перенос протона (энергетически невыгодно!)

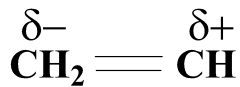
$$V_o = k_o [P_n^-]$$



КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

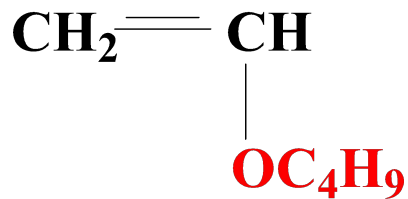
Мономеры

✓ ВИНИЛОВЫЕ мономеры с электронодонорными заместителями

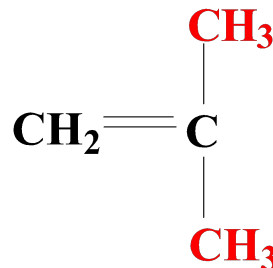


Роль X – стабилизация катиона

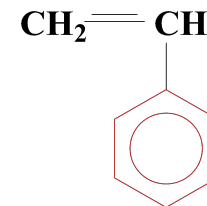
X – алкил, алкокси-группа, арил.



винилбутиловый эфир



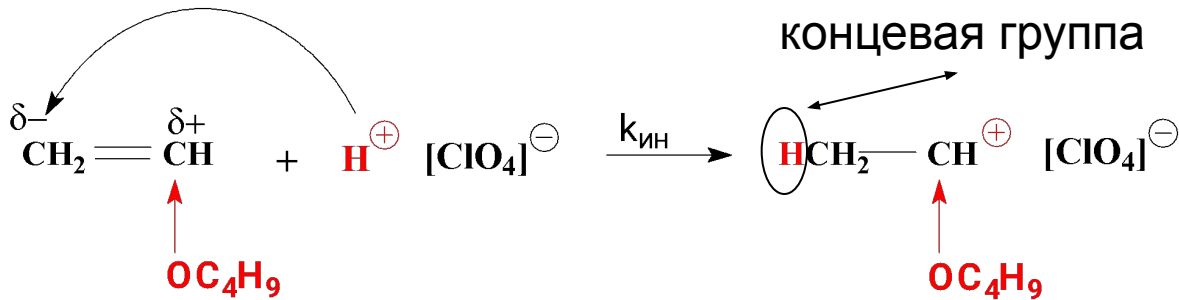
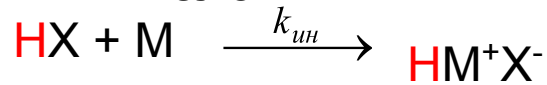
изобутилен



стирол

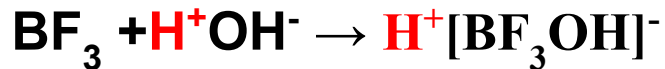
ИНИЦИИРОВАНИЕ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

а) В случае протонных кислот



$$V_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [\text{HX}][\text{M}]$$

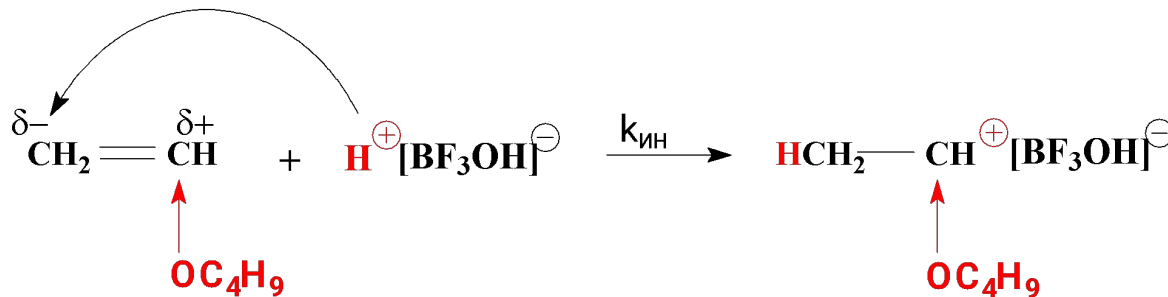
б) В случае кислот Льюиса с соинициаторами



♦ образование активного комплекса

✓ Активность комплекса зависит от его способности отдавать протон.

♦ образование активного центра (карбокатиона)



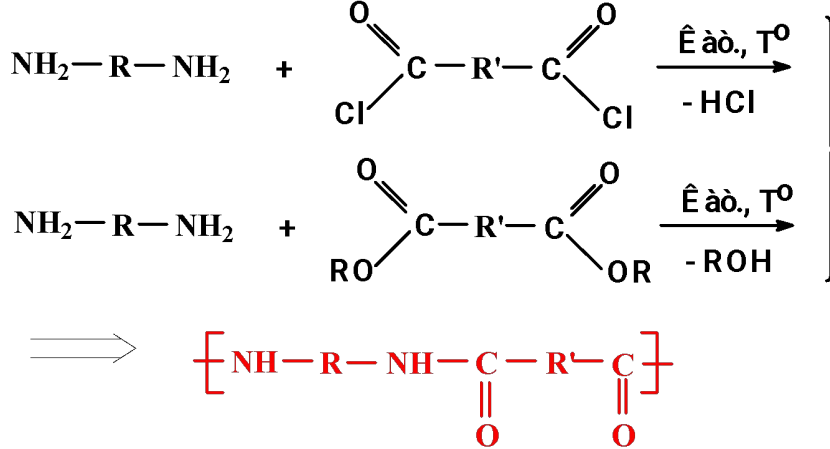
Более медленная стадия – образование карбокатиона!

$$V_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [\text{H}^+(\text{BF}_3\text{OH})^-][\text{M}]$$

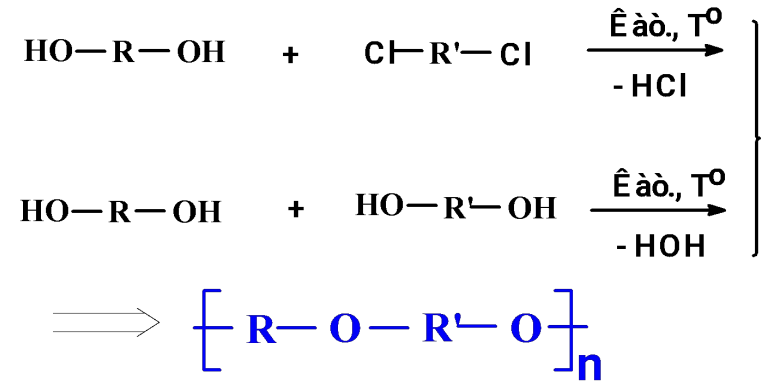
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ (ступенчатый процесс)

процесс)

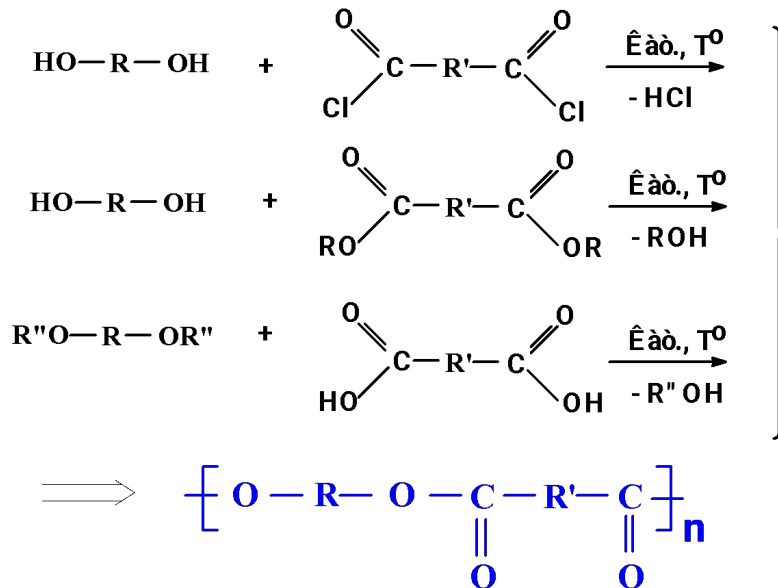
Полиамиды



Простые
ПОЛИЭфиры

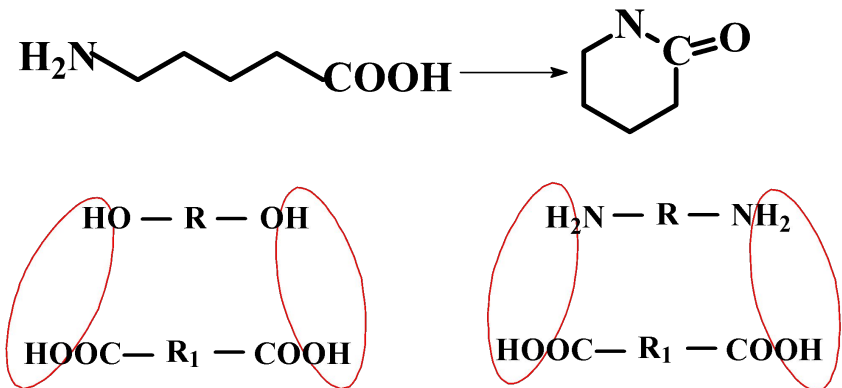


Сложные
ПОЛИЭфиры



Побочные реакции: внутри- и межмолекулярная циклизация

Устойчивые циклы: 5, 6, 12, 20-членные

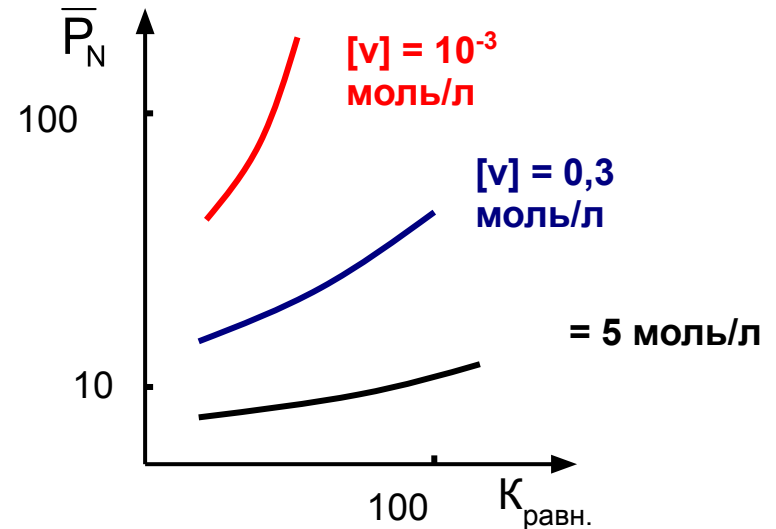


ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

1. Концентрация низкомолекулярного вещества (v)

Для синтеза высокомолекулярного полимера необходимо удалить низкомолекулярное вещество

$$\bar{P}_n = \sqrt{\frac{K_{равн}}{v \cdot q}}$$



2. Образование циклов

Устойчивые циклы: 5, 6, 12, 20-членные

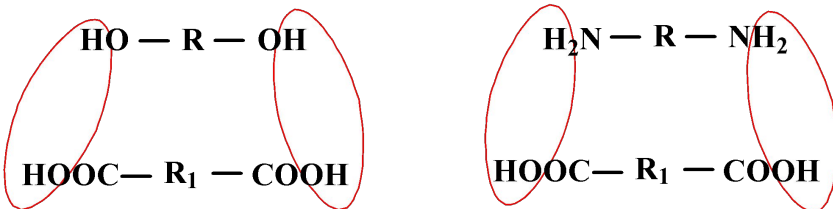
внутримолекулярная циклизация

$$\left. \begin{array}{l} V_{цикл.} \sim k[M] \\ V_p \sim k[M]^2 \end{array} \right\}$$

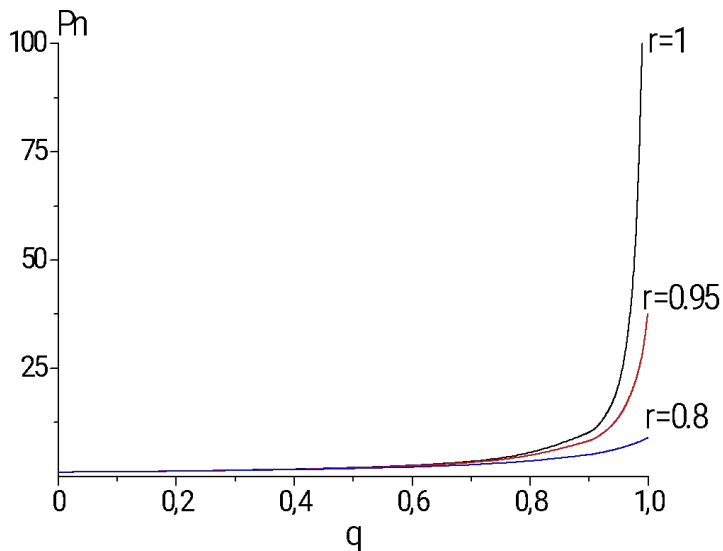
разбавление реакционной системы увеличивает вероятность циклизации



межмолекулярная циклизация



Реакции циклизации препятствуют образованию высокомолекулярного продукта



Для получения
 высокомолекулярного
 продукта необходимо
 соблюдать
 стехиометрическое
 соотношение
 функциональных групп



$[C_A] < [C_B] \Rightarrow$ избыток **HO-R'-OH** приводит к композиционной неоднородности макромолекул
 $[C_A] > [C_B] \Rightarrow$ избыток **HOOC-R-COOH** приводит к обрыву цепей и прекращению поликонденсации

3. Если присутствуют моnofункциональные примеси

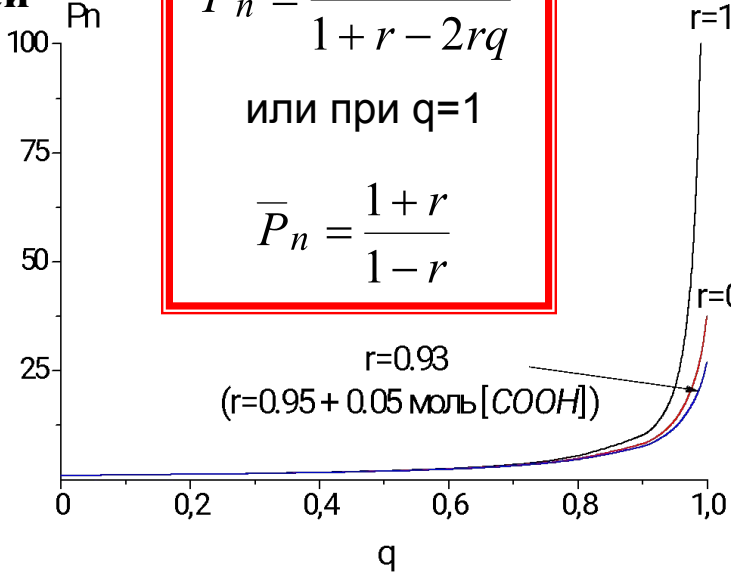
HOOC-R-COOH $\Rightarrow [C_A]$
HO-R'-OH $\Rightarrow [C_B]$
HOOC-R'' $\Rightarrow [A]$

$$r = \frac{2[C_A]}{2[C_B] + [A]}$$

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rq}$$

или при $q=1$

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1-r}$$



Специфические свойства полимеров

30

Невыполнение закона постоянства состава и полимолекулярность (полидисперсность)



Причинами этого являются:

-вероятностный (случайный) характер элементарных стадий радикальной полимеризации (реакций обрыва и передачи цепи);

-использование инициатора полимеризации (радикальной, катионной и анионной), **инициирующие частицы которого становятся концевыми группами в макромолекулах**, но, как правило, отличаются по химической природе от мономерных звеньев макромолекул;

-побочные реакции деструкции, внутри- и межмолекулярной циклизации в реакциях поликонденсации.

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ

СРЕДНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ

-среднечисловая молекулярная масса \bar{M}_n

-средневесовая молекулярная масса \bar{M}_w

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} = \sum M_i n_i$$

Числовая доля

$$n_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$$

$$\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} = \sum M_i w_i$$

Массовая доля

$$w_i = \frac{M_i N_i}{\sum M_i N_i}$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i}$$

Z-средняя молекулярная масса

**Если все макромолекулы
одной молекулярной
массы – образец
монодисперсный**

$$\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z$$

$$\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1$$

Определяется в экспериментах по седиментационно-диффузионном равновесии при ультрацентрифугировании

Задача 2. Образец полимера содержит: 10 молекул с мол. массой 105

50

104

40

103

найти средневесовую (M_w) и среднечисловую (M_n) молекулярные массы

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad \bar{M}_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} = \frac{10 * 10^5 + 50 * 10^4 + 40 * 10^3}{10 + 50 + 40} = 15400$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} = \frac{10 * (10^5)^2 + 50 * (10^4)^2 + 40 * (10^3)^2}{10 * 10^5 + 50 * 10^4 + 40 * 10^3} = 75000$$



Ответ:

среднечисловая молекулярная масса 15400,

средневесовая молекулярная масса 75000

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ

Образец №1

Число		Масса
50		1000
50		800



$$\frac{50}{100} \cdot 1000 + \frac{50}{100} \cdot 800 = 900 = M_n$$

$$\frac{50 \cdot 1000}{90000} \cdot 1000 + \frac{50 \cdot 800}{90000} \cdot 800 =$$

$$= 555.6 + 355.5 = 911.1 = M_w$$

Полидисперсность $M_w/M_n = 1,01$

Образец №2

Число		Масса
50		1400
50		400

$$\frac{50}{100} \cdot 1400 + \frac{50}{100} \cdot 400 = 900 = M_n$$

$$\frac{50 \cdot 1400}{90000} \cdot 1400 + \frac{50 \cdot 400}{90000} \cdot 400 =$$

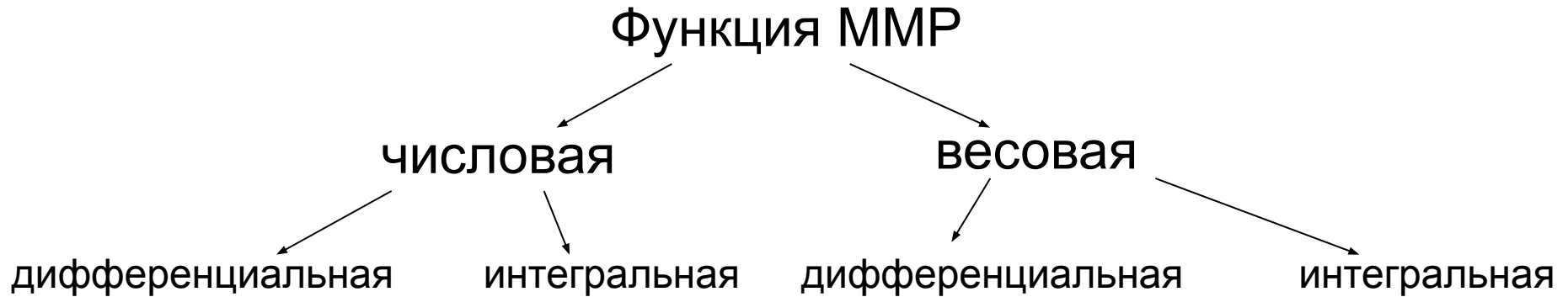
$$= 1088.9 + 88.9 = 1177.8 = M_w$$

Полидисперсность $M_w/M_n = 1,31$

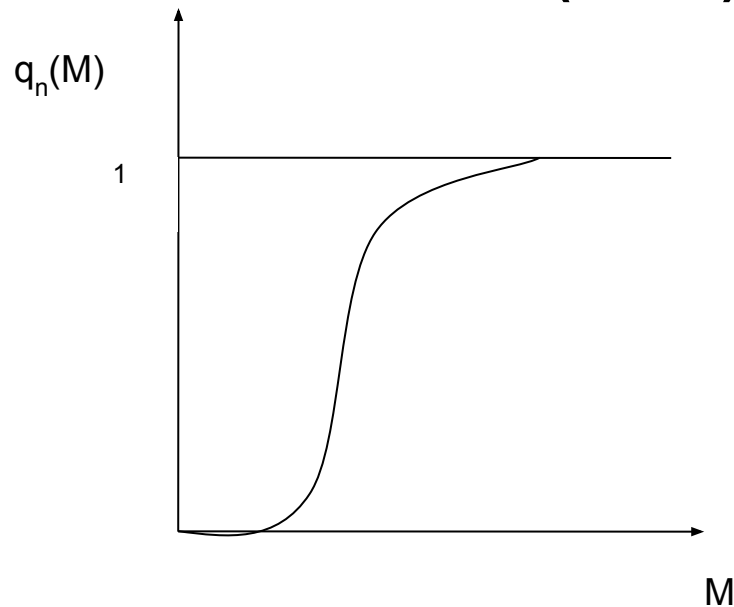
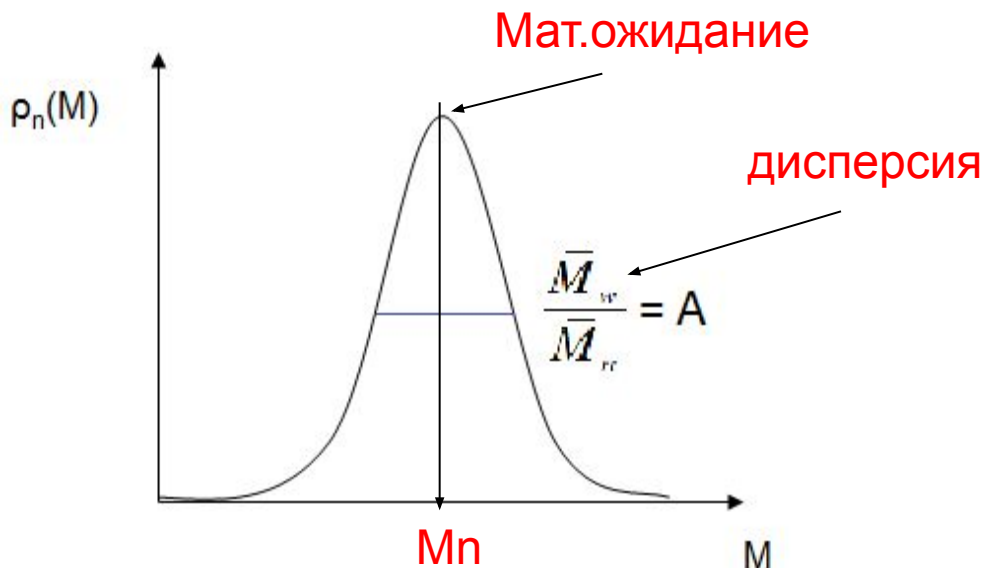
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ (ММР)

(плотность вероятности того, что в образце есть строго определённое количество макромолекул строго определённой массы)

характеризует числовое или весовое распределение макромолекул по молекулярным массам



МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ (ММР)



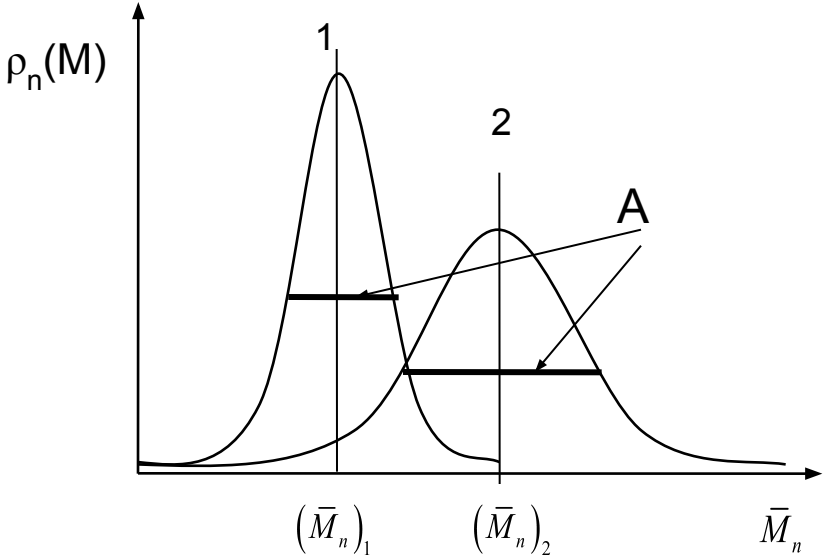
Дифференциальная числовая функция ММР – $\rho_n(M)$ – отношение числовой доли макромолекул dn , имеющих ММ в интервале от M до $M+dM$, к значению этого интервала dM

$$\rho_n(M) = \frac{dn}{dM} \frac{1}{N_0}$$

Интегральная числовая функция ММР определяет суммарную числовую долю всех макромолекул с массой $\leq M$.

$$q_n(M) = \int_0^M \rho_n(M) dM$$

Задача 1. Сравнить средневесовые молекулярные массы полимеров 1 и 2



$$\left(\bar{M}_w\right)_1 ? \left(\bar{M}_w\right)_2$$

Из рисунка следует, что

$$\left(\bar{M}_n\right)_2 > \left(\bar{M}_n\right)_1$$

$$A_2 > A_1$$

$$\left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}\right)_1 = A_1$$

$$\left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}\right)_2 = A_2$$

$$\bar{M}_{w1} = A_1 \cdot \bar{M}_{n1}$$

$$\bar{M}_{w2} = A_2 \cdot \bar{M}_{n2}$$

Ответ:

средневесовая молекулярная масса второго полимера больше, чем первого

$$\left(\bar{M}_w\right)_1 < \left(\bar{M}_w\right)_2$$

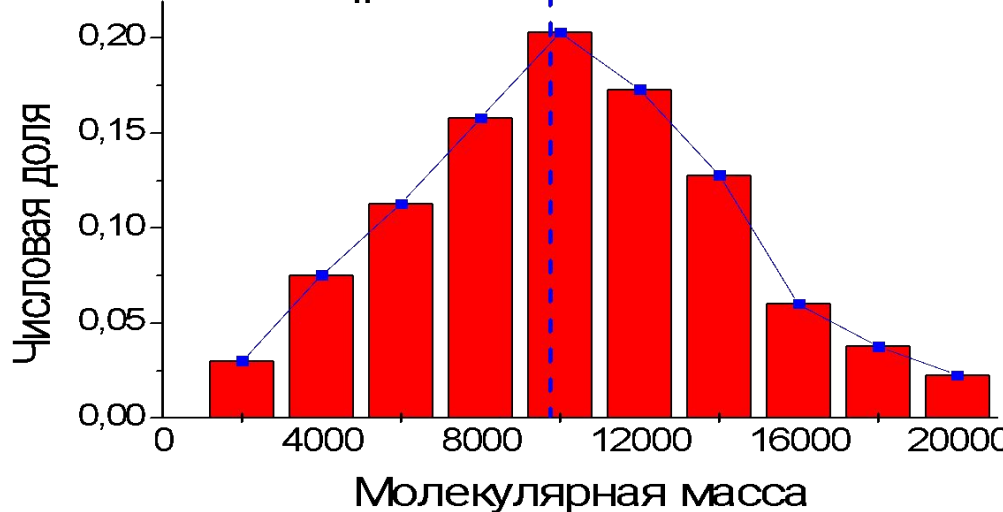
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ



Усреднение по числу частиц:

$$M_n = M_1 * n_1 + \dots + M_{10} * n_{10} = 10285$$

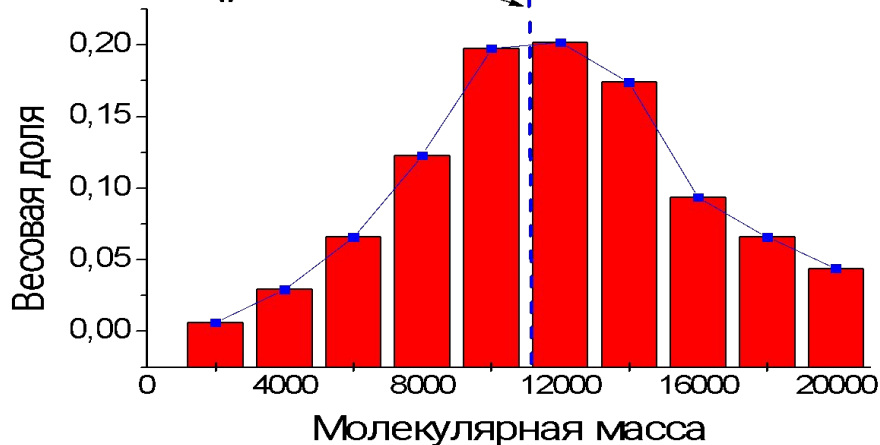
Среднечисловая молекулярная масса $M_n = 10285$



Усреднение по весу частиц:

$$M_w = M_1 * w_1 + \dots + M_{10} * w_{10} = 11895$$

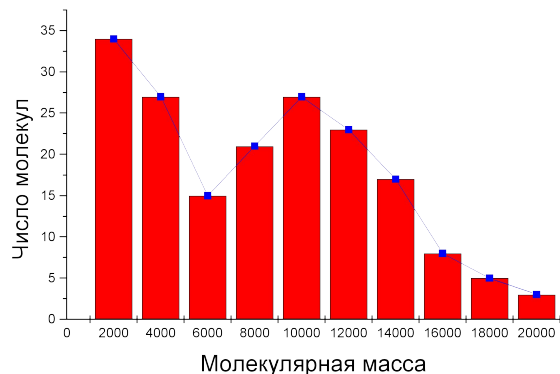
Средневесовая молекулярная масса $M_w = 11895$



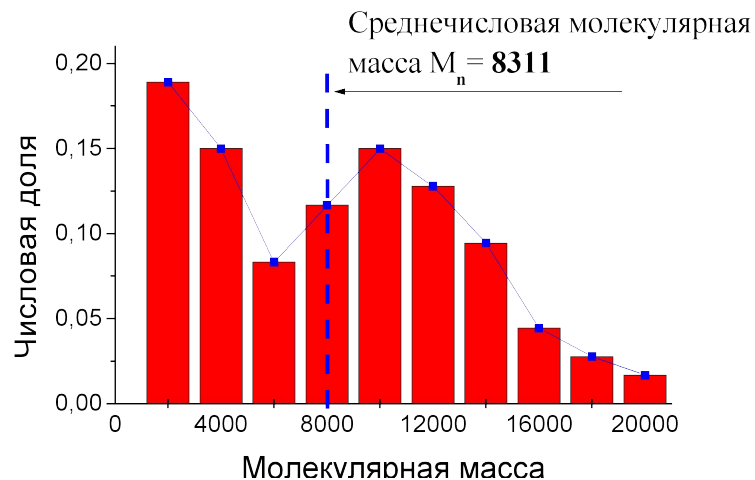
Полидисперсность:
 $M_w / M_n = 11895 / 10285 = 1.16$

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ

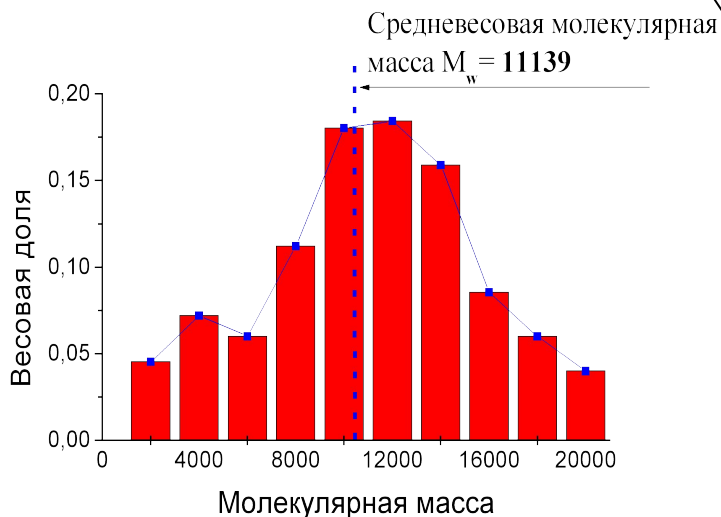
38



**К образцу полимера
добавили
низкомолекулярную
фракцию с массами в
интервале
от 2000 до 4000**



**В результате: среднечисловая
молекулярная масса (M_n) уменьшилась на
1974 (10285 - 8311)**



**средневесовая молекулярная масса (M_w)
уменьшилась всего лишь на 746
(11895 - 11139)**

**Полидисперсность возросла
 $M_w/M_n = 11139/8311 = 1.34$
(была 1,16)**

ЛИТЕРАТУРА

1. *Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения, Учебник М.:Юрайт, 2013*
2. *Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Кашаева В.Н. Введение в химию полимеров: Учебное пособие. М.: Высшая школа, 1988*
3. *Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров: Учебник М.изд.Лань, 2014*
4. *Практикум по высокомолекулярным соединениям, под редакцией В.А. Кабанова, Учебное пособие, М.: Химия, 1987*
5. *Энциклопедия полимеров, М. Изд.БСЭ, т.т. 1-3 1977*

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ МАКРОМОЛЕКУЛ

(химическая модификация полимеров)



целенаправленная

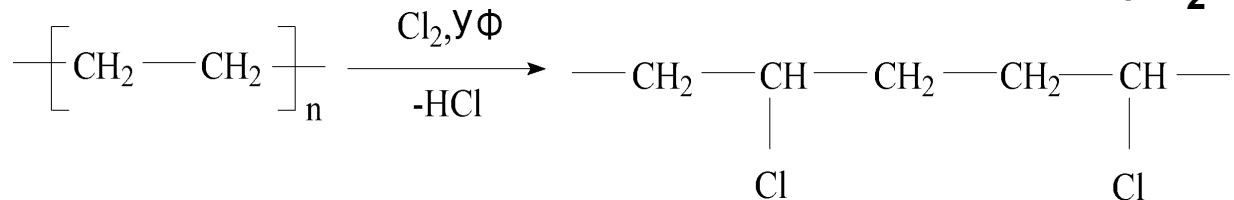
- ✓ придание негорючести
- ✓ потеря растворимости
- ✓ повышение смачиваемости
- ✓ улучшение адгезии

- ✓ снижение молекулярной массы для облегчения переработки

“старение” (деструкция)

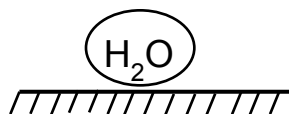
- ✓ потеря комплекса полимерных свойств
- ✓ снижение молекулярной массы

Изменение свойств ПЭ при хлорировании (Cl₂, УФ)



появление хлора в макромолекулах:

- повышает адгезию пленок к различным поверхностям;
- изменяет смачиваемость



ПЭ

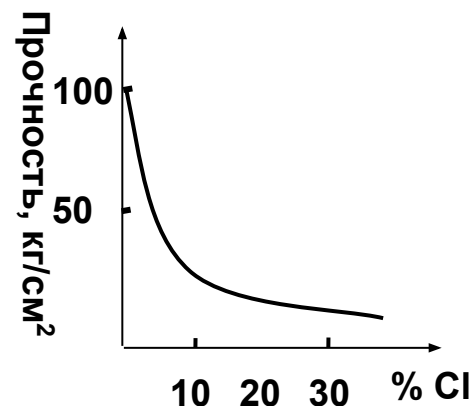
H₂O



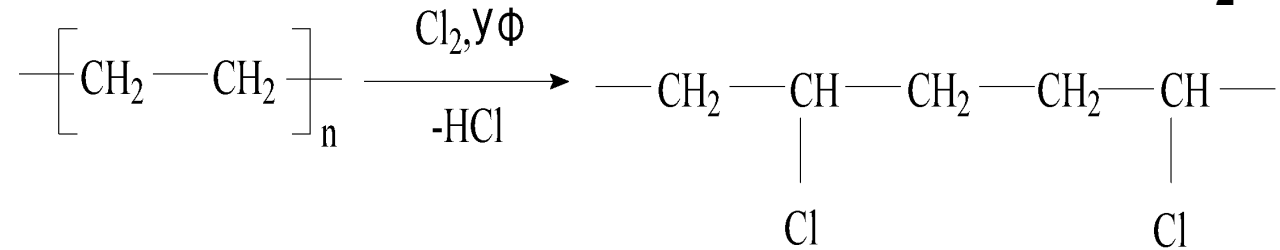
ПЭ-Cl

- нарушает регулярность строения исходных макромолекул полиэтилена
нерегулярные молекулы не кристаллизуются!!!

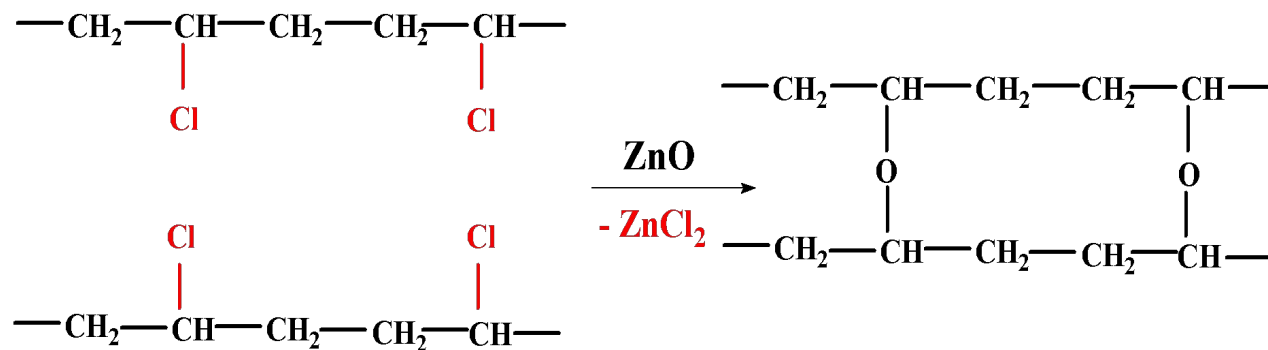
% Cl	T, °C размягчения
0	~ 90
8	~ 70
28	~ 20
40	~ 10



Изменение свойств ПЭ при хлорировании (Cl₂, УФ)



-Хлорированный полиэтилен легко “сшивается” при обработке ZnO (бессерная вулканизация) – **потеря текучести**

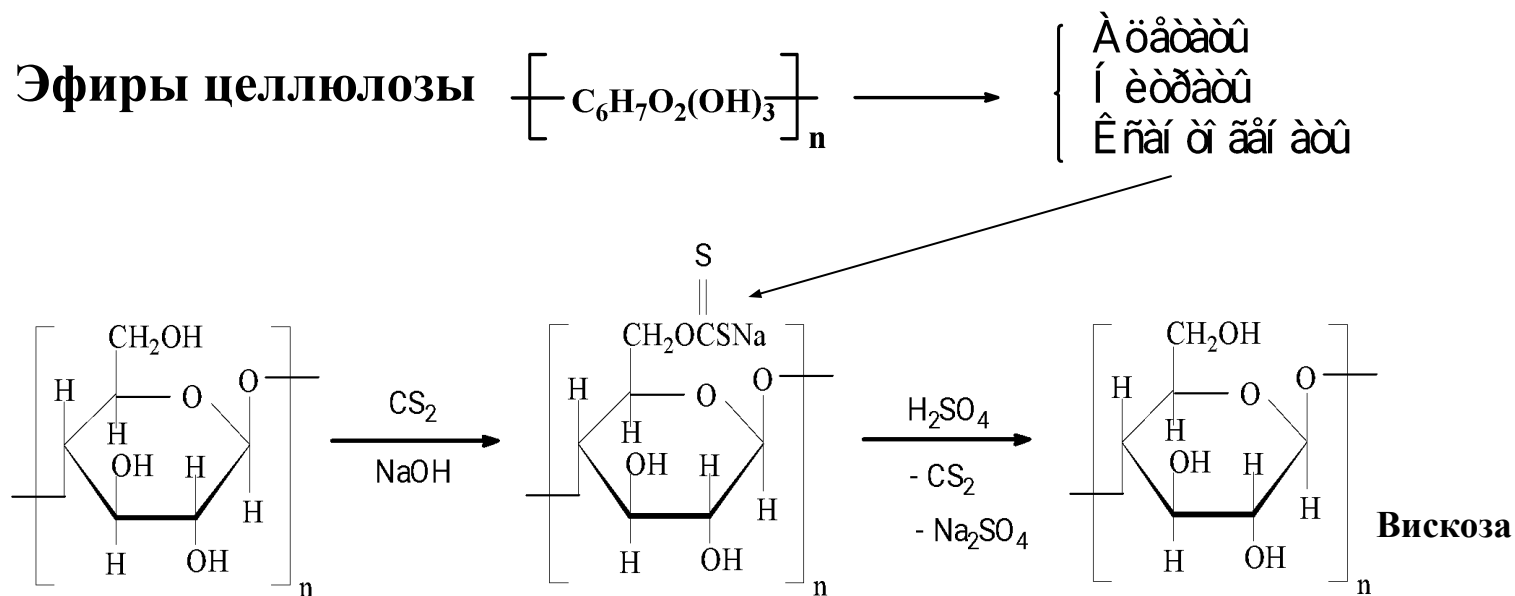


ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ РЕАКЦИИ

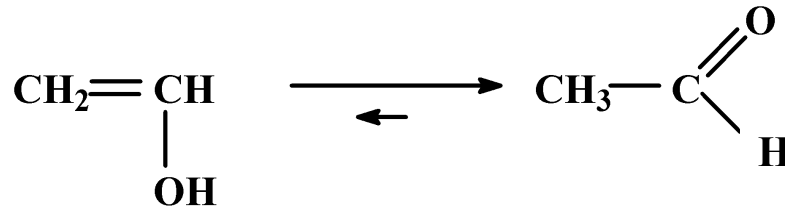
1. В реакции с низкомолекулярным реагентом участвуют только функциональные группы макромолекул

2. Степень полимеризации макромолекулы не изменяется

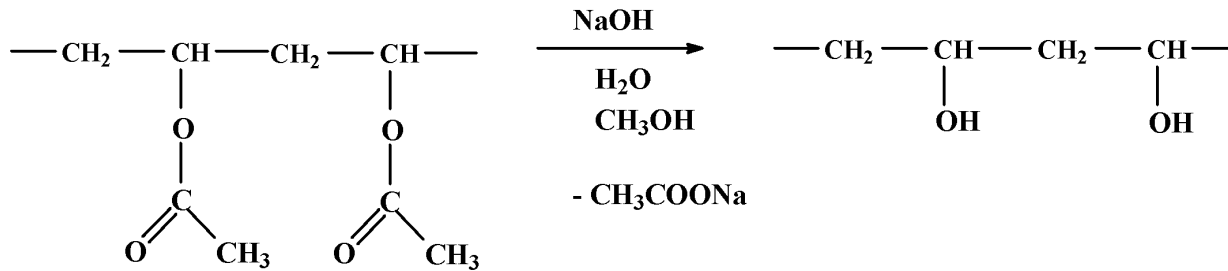
Цели и задачи: **придание новых свойств известным полимерам**



Получение полимеров, мономеры для которых не существуют или их синтез очень сложен



Виниловый спирт (?) –
нет мономера !!!



Поливинилацетат

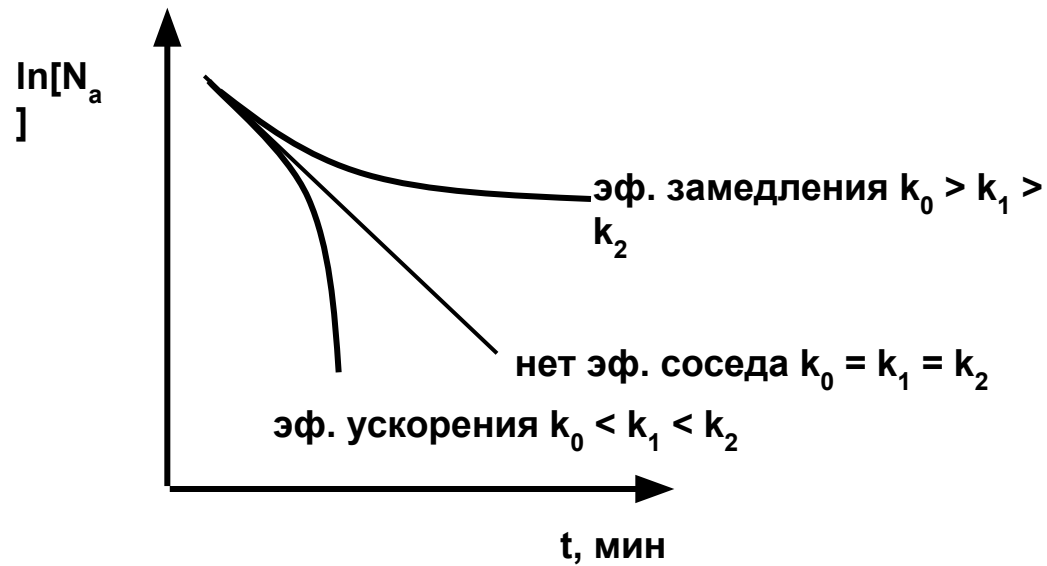
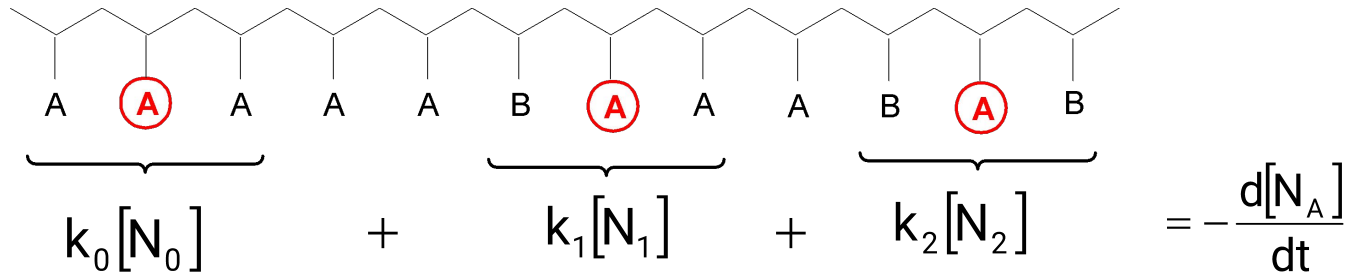
Поливиниловый спирт

Сложности при проведении полимераналогичных реакций:

- трудно регулировать конверсию реакций
- невозможность разделения продуктов реакции и исходных полимеров по ходу процесса
- композиционная неоднородность макромолекул после реакции

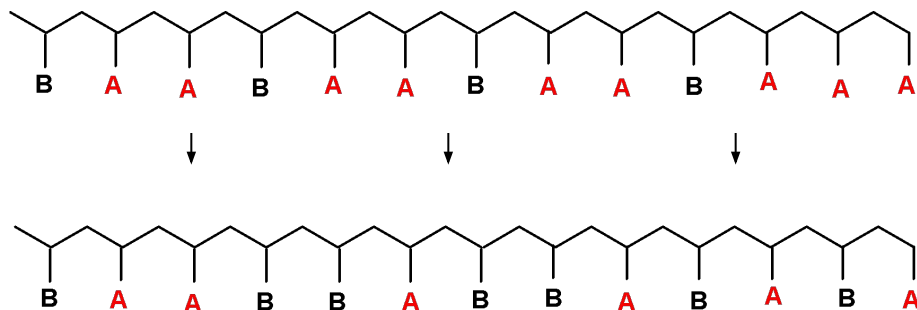
Эффект соседних групп

$$N_A = N_0 + N_1 + N_2$$



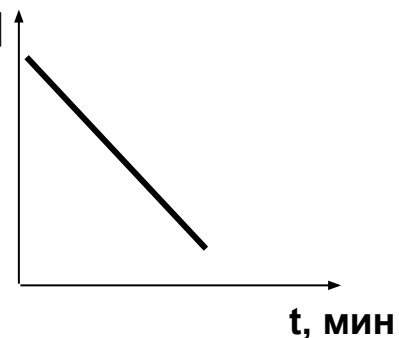
1. Реакции без эффекта соседа

$$k_0 = k_1 = k_2$$

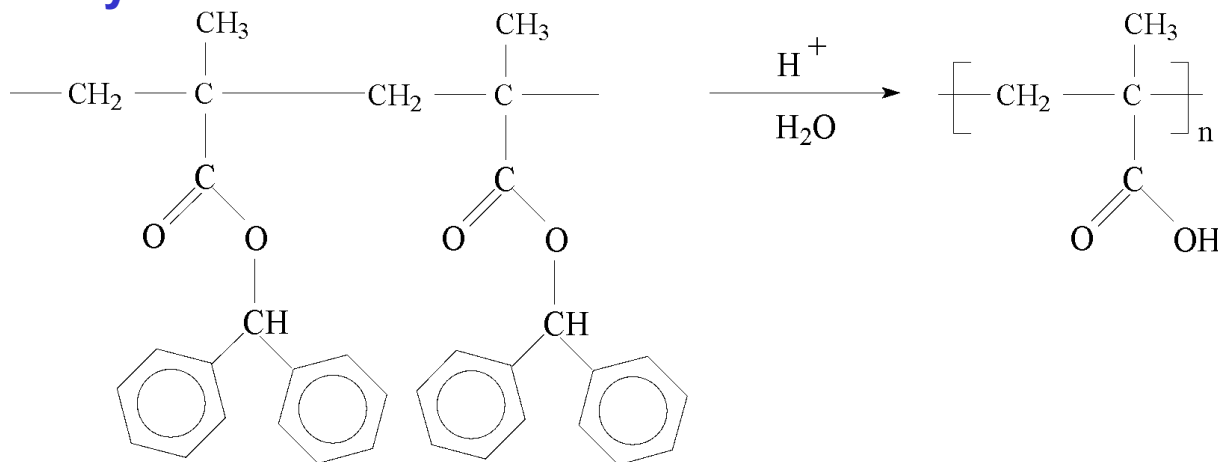


$$-\frac{d[N_A]}{dt} = k[N_A]$$

$$[N_A]_t = [N_A]_0 e^{-kt}$$



статистическое распределение звеньев **A** и **B** в макромолекулах

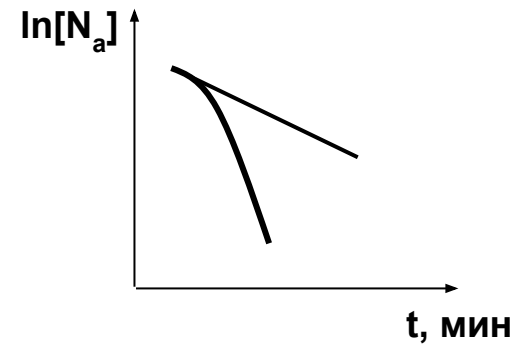
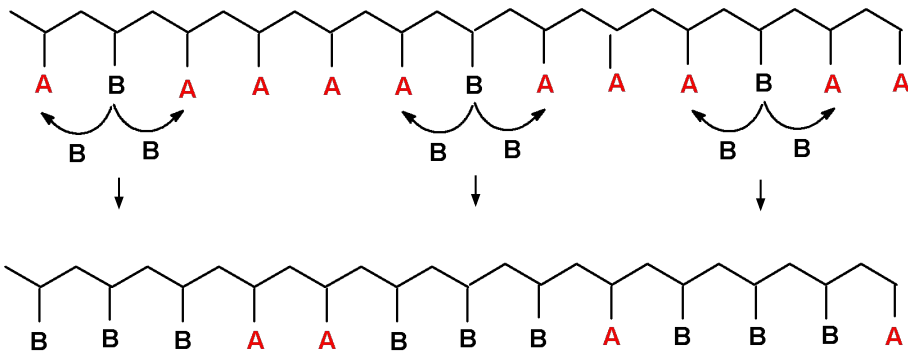


Гидролиз полидифенилметилметакрилата в кислой среде

Таких реакций мало !!!

2. Реакции с ускоряющим эффектом соседа

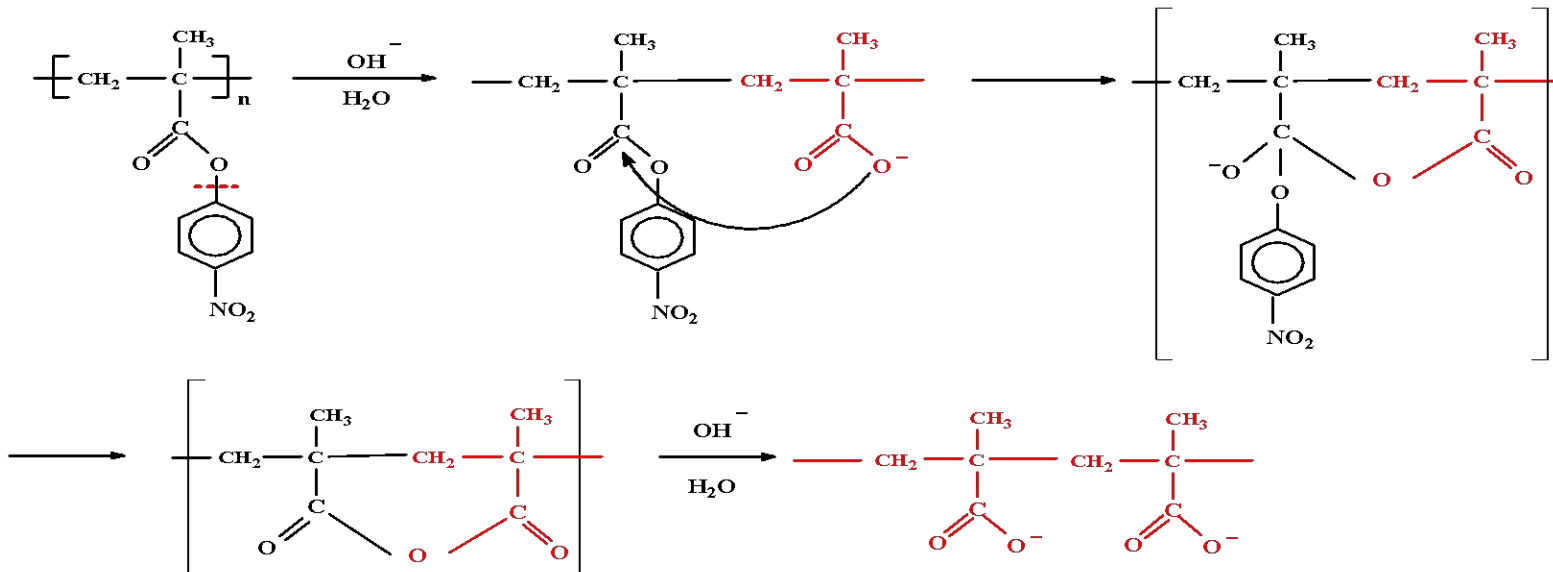
$$k_0 < k_1 < k_2$$



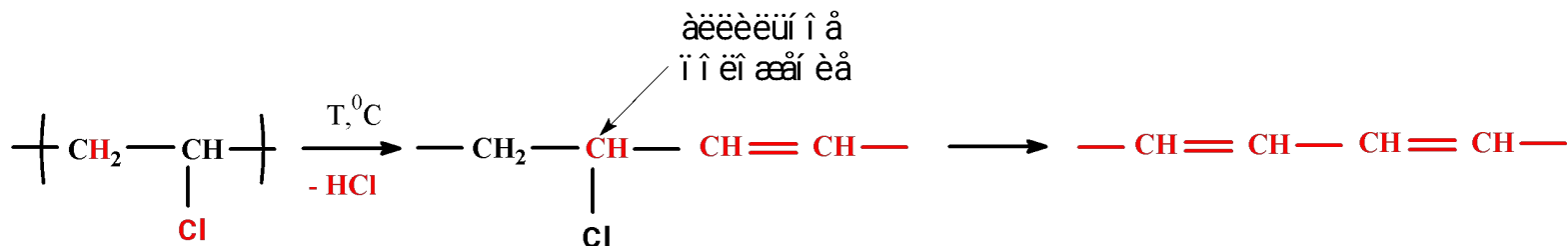
тенденция к **блочному** распределению звеньев В в макромолекуле

Примеры:

1. Щелочной гидролиз поли(мет)акрилатов в водно-ацетоновой среде

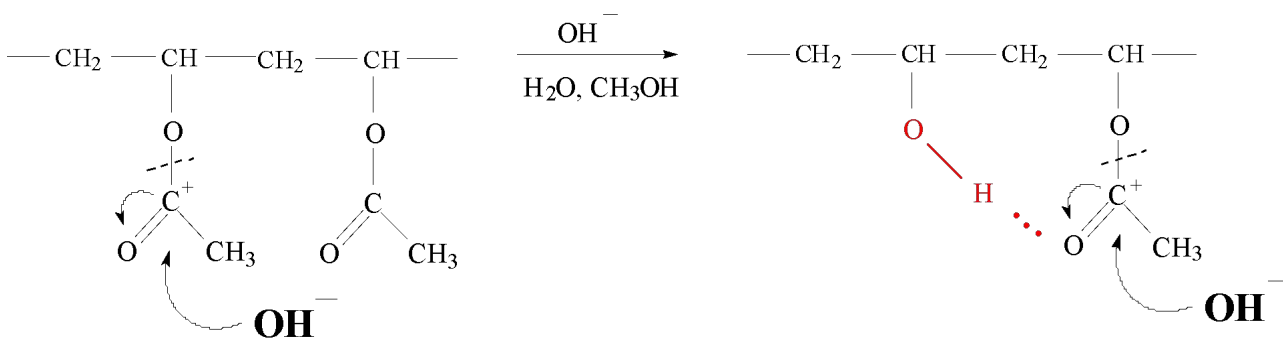


2. Дегидрохлорирование поливинилхлорида



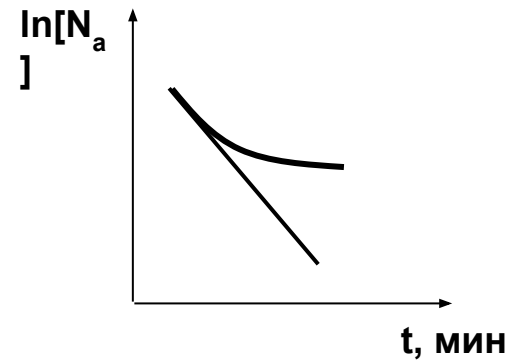
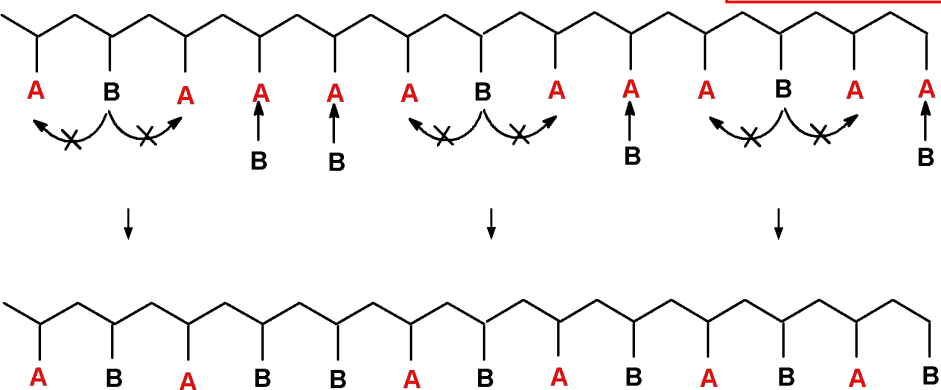
Внутримолекулярная реакция с автоускорением за счёт сопряжения

3. Щелочной гидролиз поливинилацетата



3. Реакции с замедляющим эффектом соседа

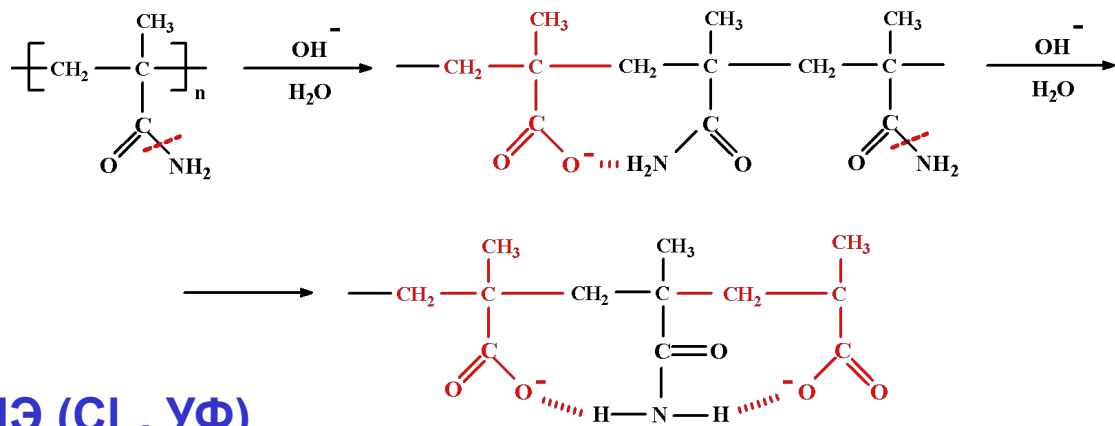
$$k_0 > k_1 > k_2$$



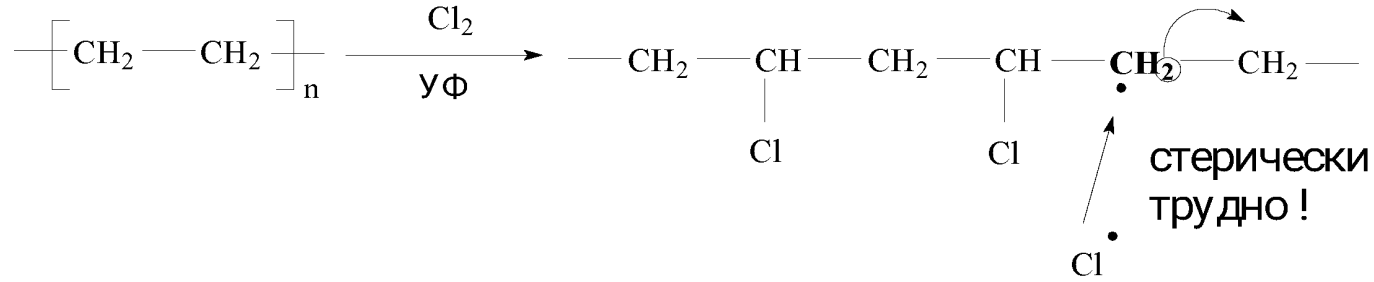
Тенденция к **чередованию звеньев А и В** в макромолекуле

Примеры:

Щелочной гидролиз полиметакриламида

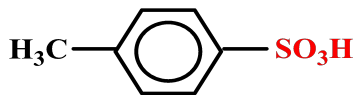


2. Хлорирование полиэтилена ПЭ (Cl₂, УФ)

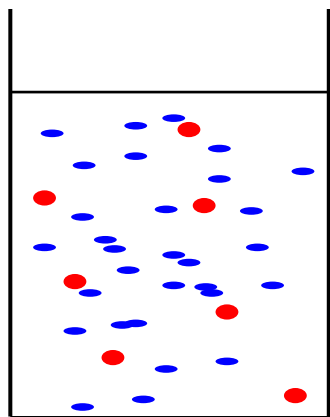


КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

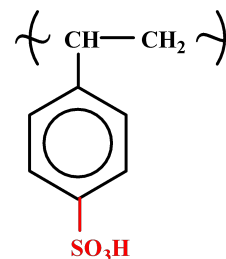
(на примере кислотного гидролиза в присутствии полистиролсульфоукислоты)



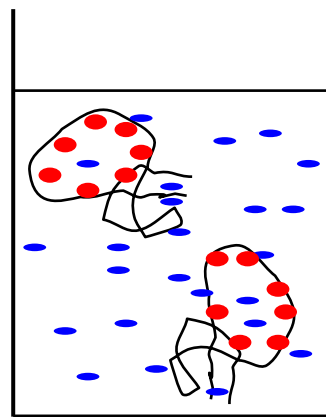
 сложный эфир+
 п-толуолсульфоукислота



молекулы катализатора (п-толуолсульфоукислоты) и молекулы субстрата равномерно распределены по реакционному объему



сложный эфир + полистиролсульфоукислота



за счет концентрирования кислых групп в клубках (микрофазе) полистиролсульфоукислоты достигается более эффективный катализ

КОНФОРМАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

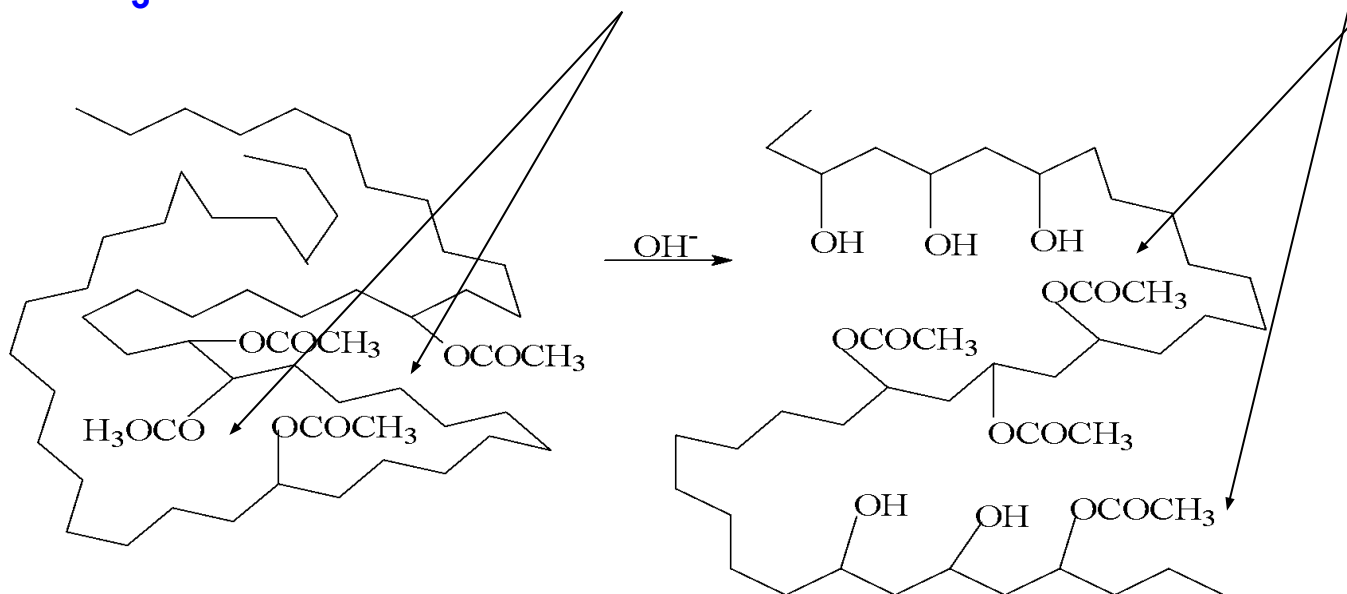
изменение доступности функциональных групп для низкомолекулярного реагента в результате изменения конформации макромолекулы в ходе реакции и возможность влияния на реакционную способность не только ближайших, но и удаленных по цепи групп

Примеры:

1. Щелочной гидролиз поливинилацетата (NaOH, H₂O+ацетон)

доступ к реагирующим -OCOCH₃ -OCOCH₃ группам затруднен

доступ к реагирующим группам облегчен

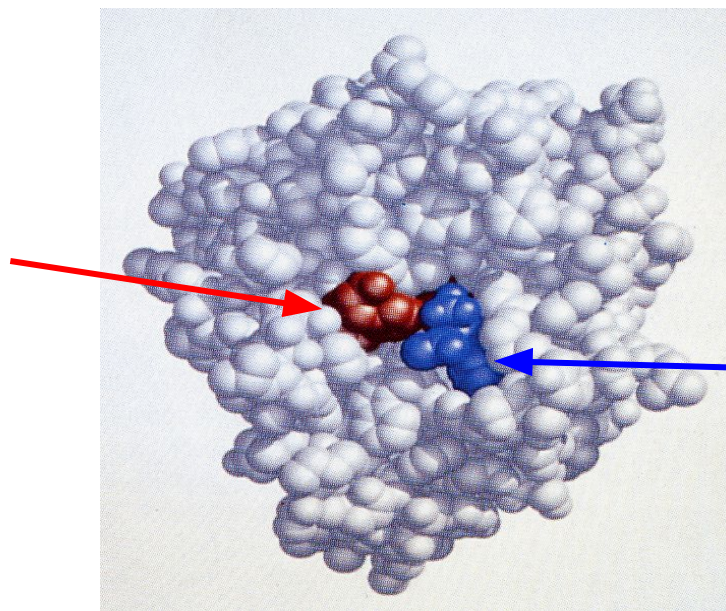


КОНФОРМАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

изменение доступности функциональных групп для низкомолекулярного реагента в результате изменения конформации макромолекулы в ходе реакции и возможность влияния на реакционную способность не только ближайших, но и удаленных по цепи групп

Ферментативный катализ (на примере химотрипсина)

**Активный
центр
фермента**

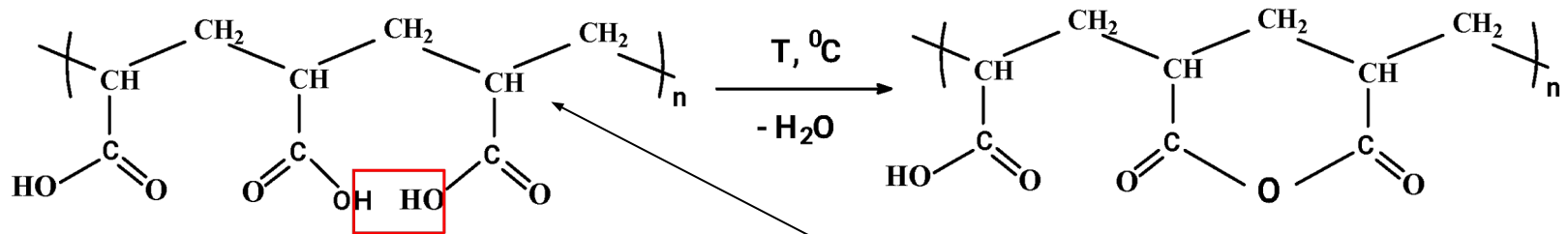


**Субстрат
(полипептид)**

КОНФИГУРАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

влияние конфигурации макромолекул на скорость и механизм реакции

Ангидризация полиакриловой кислоты (ПАК)



Такая реакция возможна для **изотактической** поликислоты

невозможна для синдиотактической

менее вероятна для **атактической** поликислоты

НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТ

обусловлен уменьшением доступности функциональных групп в гетерогенных системах, причем скорость реакции в значительной степени определяется морфологией полимера

1. Хлорирование полиэтилена в твердой фазе

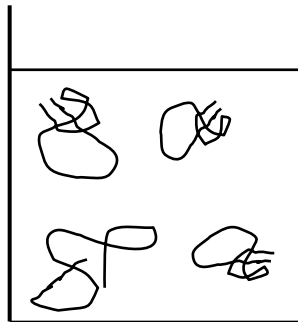
Скорость реакции в аморфных участках выше, чем в кристаллических

2. Окисление полипропилена

Скорость уменьшается при предварительной ориентации полимера

3. Химическая модификация целлюлозы

разбавленный раствор
гомогенная система



макромолекулы находятся в
одной фазе с
низкомолекулярным
реагентом

концентрированный раствор
гетерофазная
система

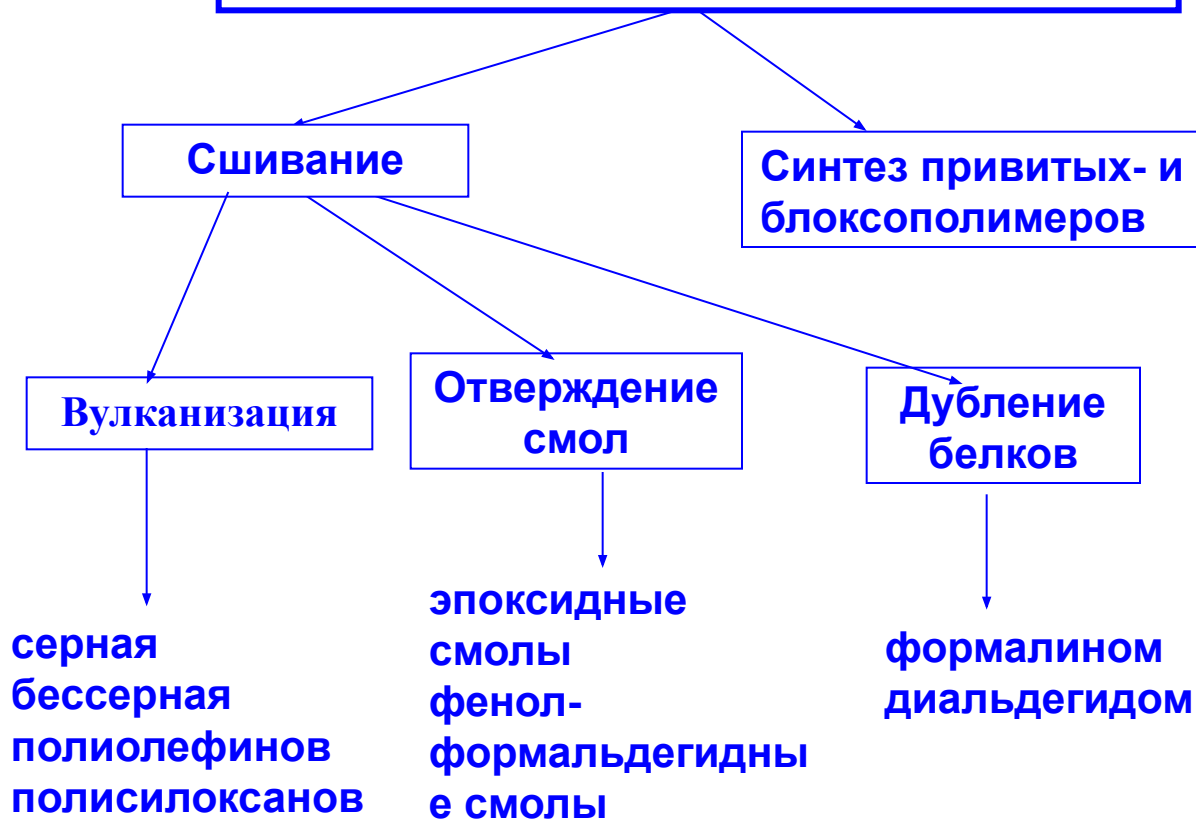


фрагменты
макромолекул могут
образовывать отдельную
фазу, недоступную
низкомолекулярному
реагенту

67

Результатом надмолекулярного эффекта является **композиционная неоднородность** продуктов полимераналогичных превращений

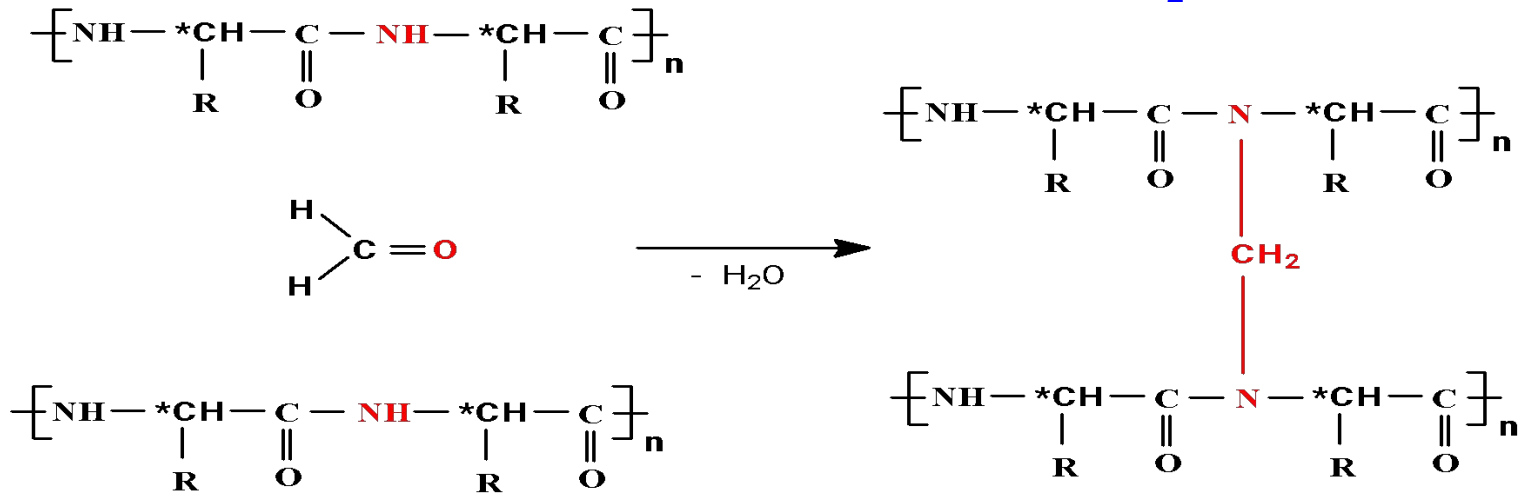
МЕЖМАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ



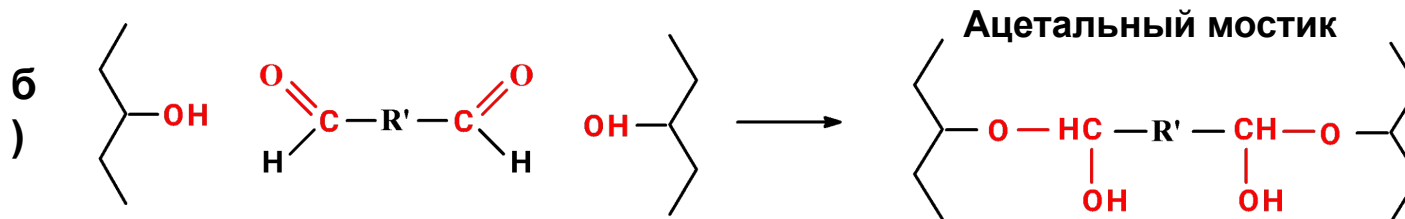
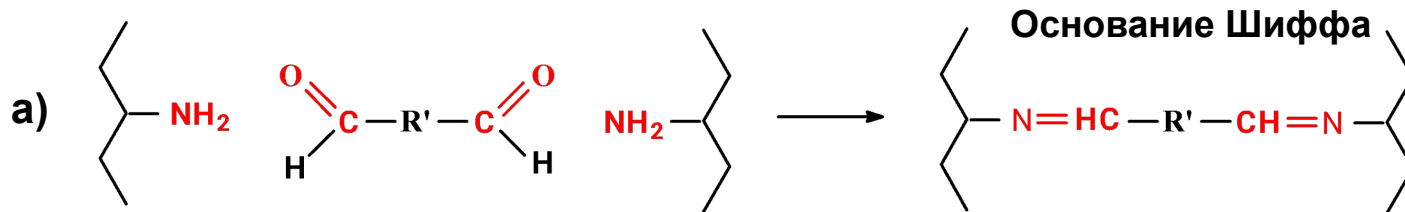
ДУБЛЕНИЕ БЕЛКОВ

(инактивация функциональных групп)

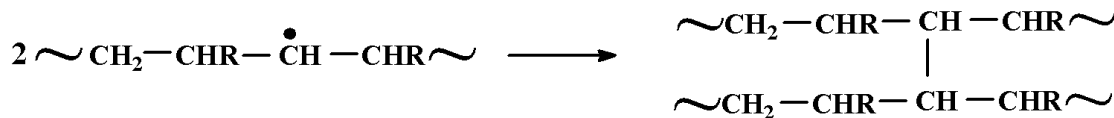
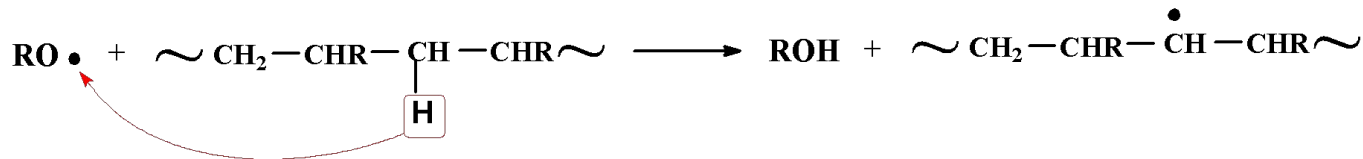
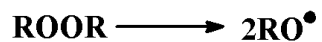
✓ Формалином (раствор формальдегида $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ в воде)



✓ Дiallyдегидами



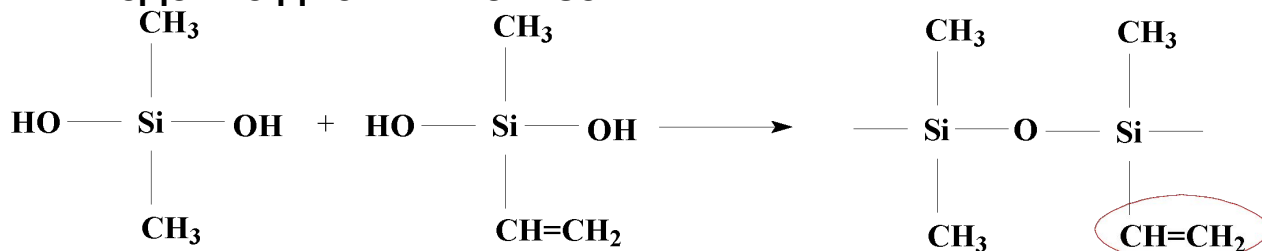
✓ **Сшивание полиолефинов**
а) под действием перекисей



б) хлорирование и обработка ZnO (бессерная вулканизация)

✓ **Сшивание полисилоксанов**

1. введение двойных связей:

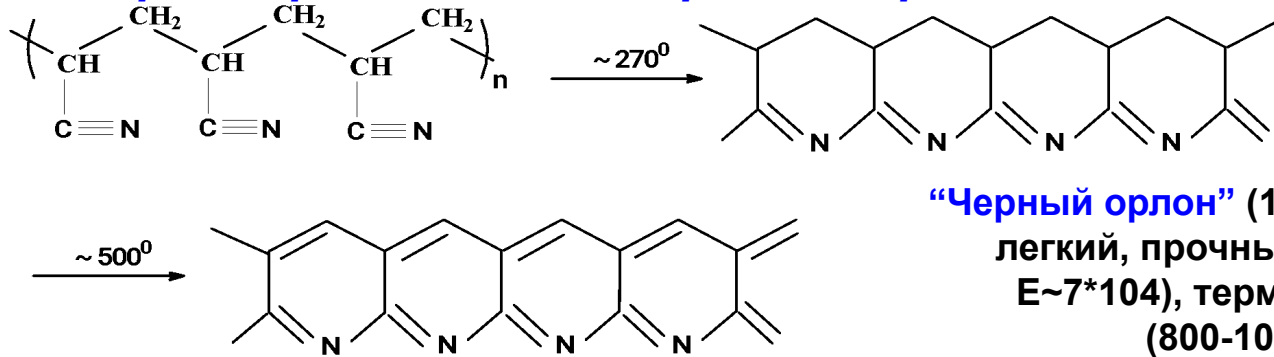


2. обработка полученного полимера

- ✓ серная вулканизация
- ✓ обработка радикальными инициаторами
- ✓ хлорирование и бессерная вулканизация

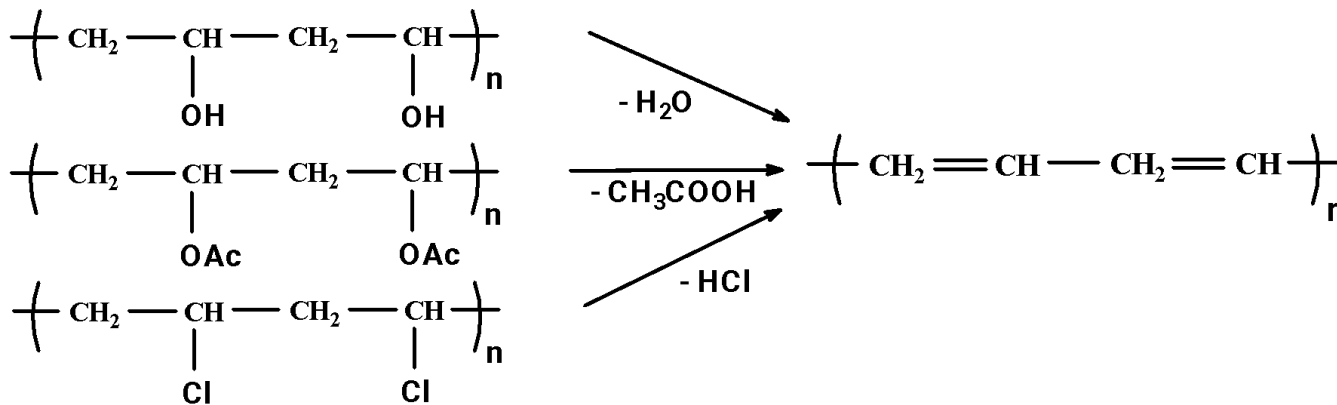
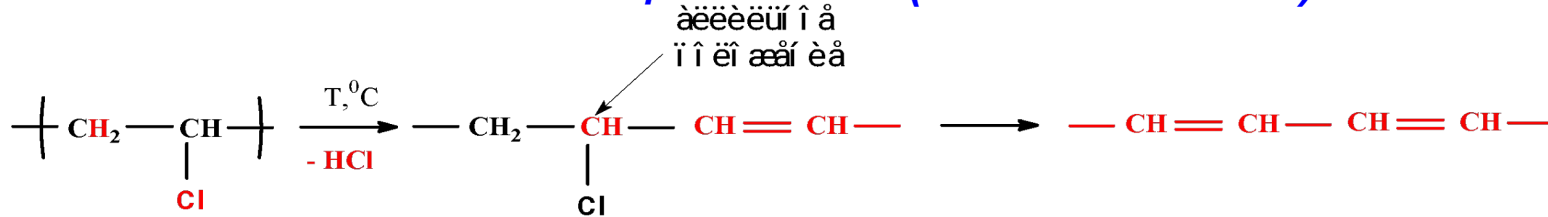
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

1. Термообработка полиакрилонитрильного волокна



“Черный орлон” (1960 г. В.А. Каргин):
 легкий, прочный (~ 700 кг/мм²,
 $E \sim 7 \cdot 10^4$), термостабильный
 (800-1000°C)!!!

2. Синтез полиацетиленов (поливиниленов)



Термостабильны; окрашены; электропроводны $\sim 10^{-15} - 10^{-2}$ ом⁻¹см⁻¹

ПРИВИТЫЕ И БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ

МИКРОФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ

причина – термодинамическая несовместимость компонентов

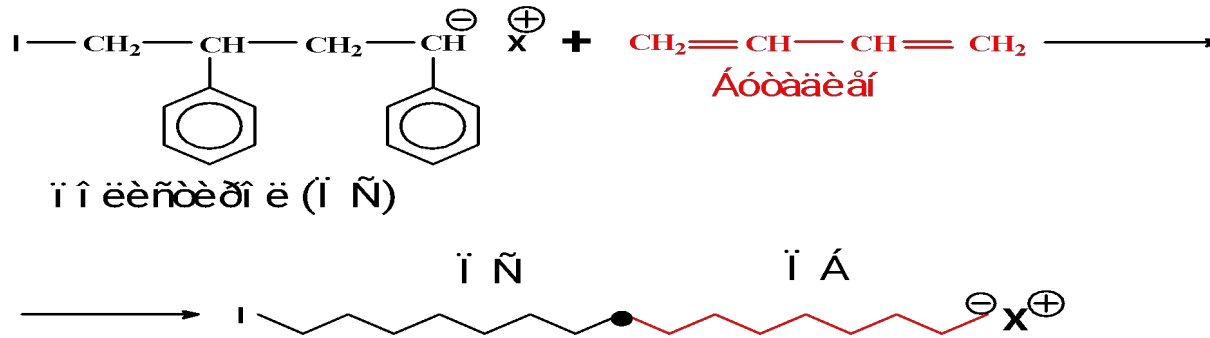
Каждая фаза проявляет свои свойства.

Эти фазы обнаруживаются и структурными и термодинамическими методами

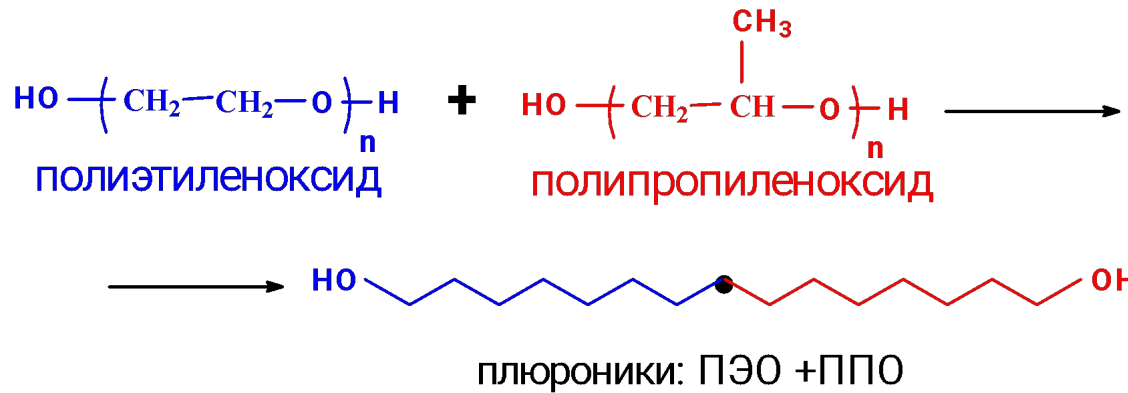
В целом свойства блок- и привитых сополимеров **суммируются из свойств компонентов.**

МЕТОДЫ СИНТЕЗА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

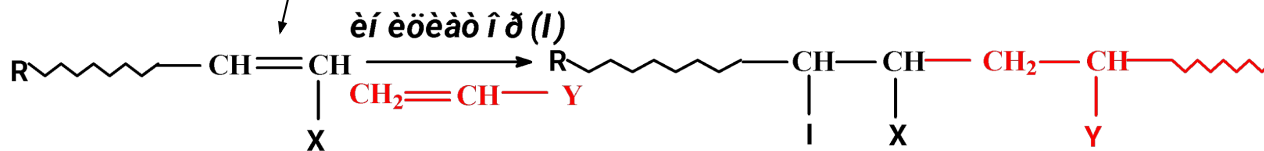
✓“Живые цепи” в анионной полимеризации



✓Конденсация по конечным функциональным группам в макромолекулах

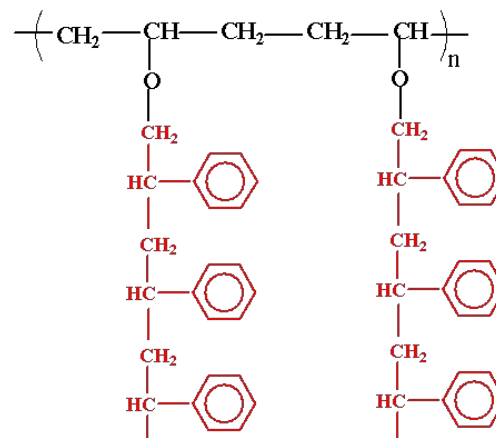
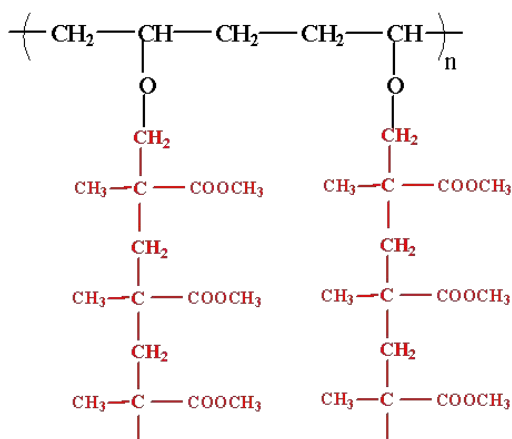
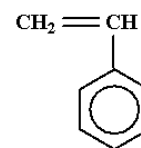
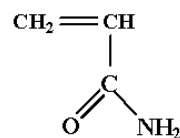
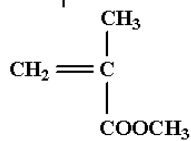
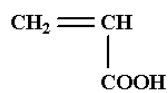
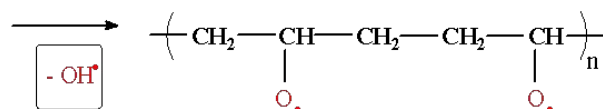
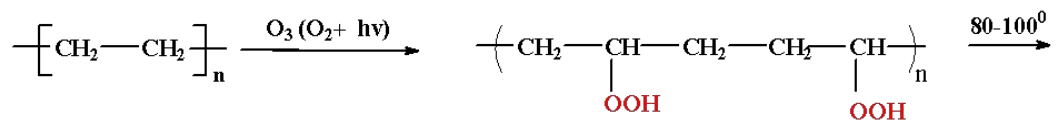


✓Использование макромолекулы с ненасыщенной концевой двойной связью в качестве макромономера

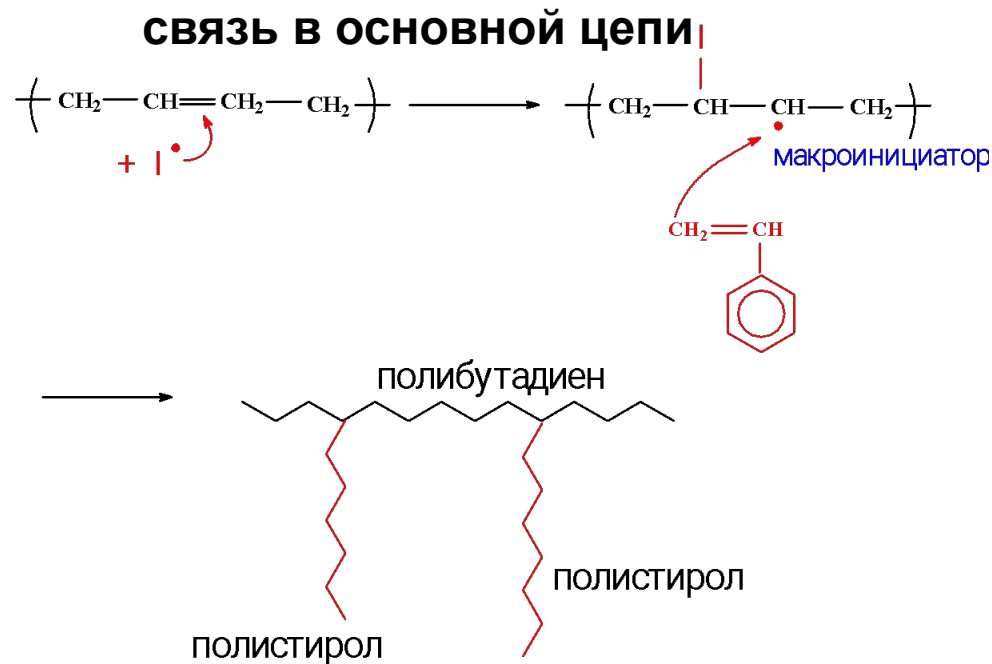


МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

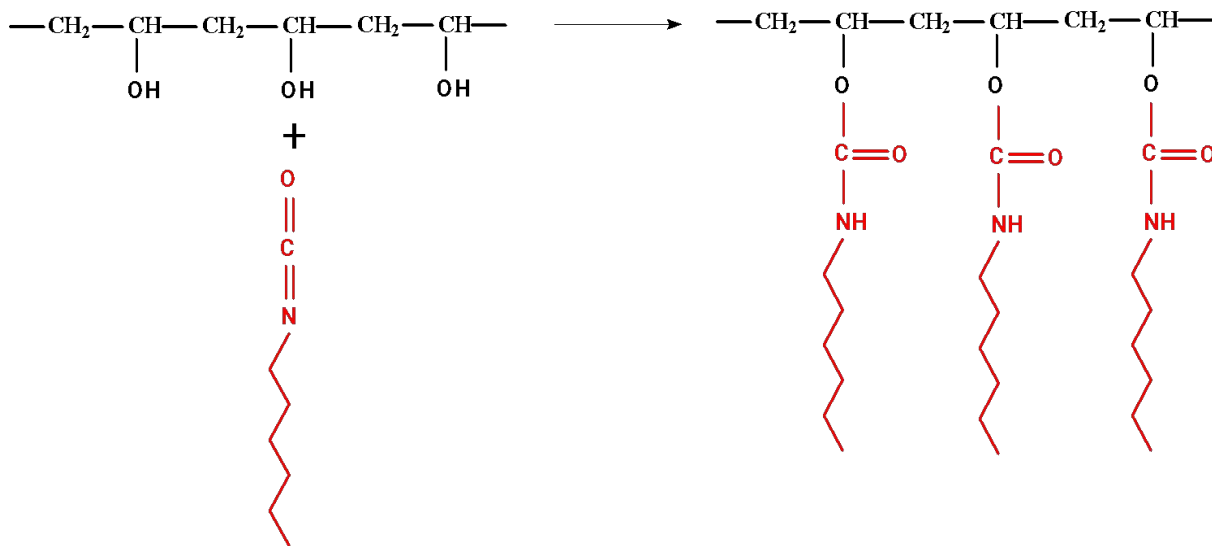
Озонирование



действие радикальными инициаторами на полимеры, содержащие двойную связь в основной цепи



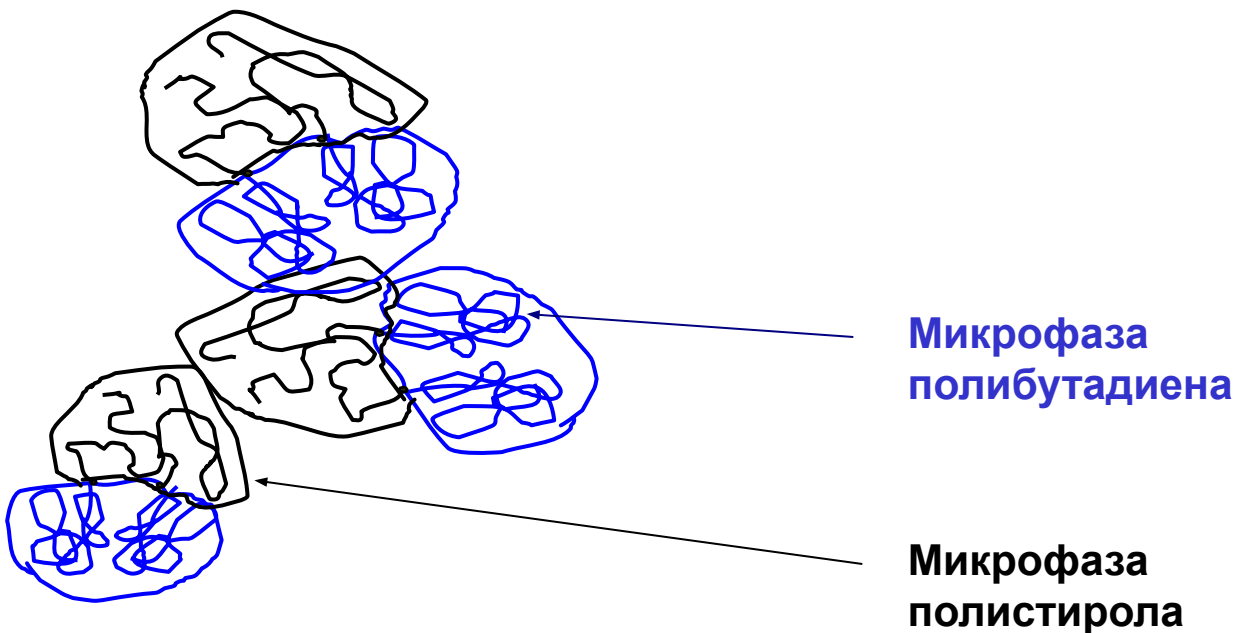
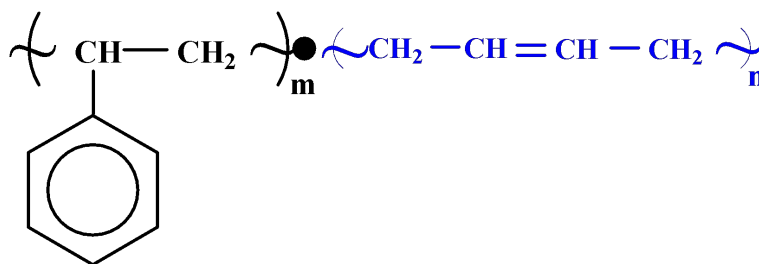
конденсация по функциональным группам боковых заместителей и концевым функциональным группам макромолекул



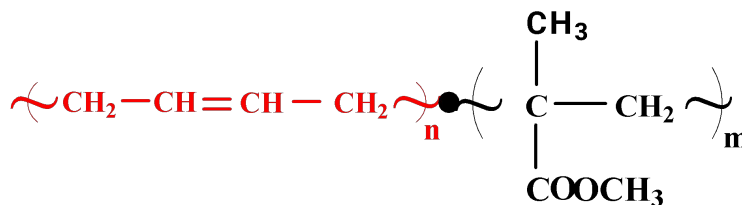
ПРИВИТЫЕ И БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ

В твердом состоянии в привитых- и блок-сополимерах происходит **микрофазовое расслоение (микрофазовая сегрегация)**

Например: **блок-сополимер** полистирола с **полибутадиеном**



ПОВЕДЕНИЕ БЛОК- И ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ



полибутадиен
(ПБ)

полиметилметакрилат
(ПММА)

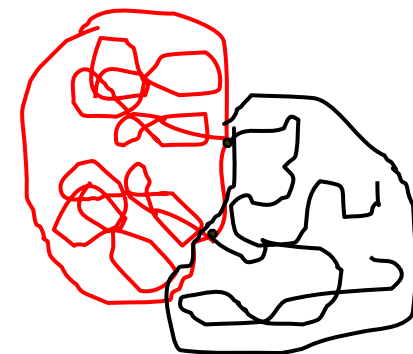
77

получаем раствор и к нему добавляем разные (!)
осадители

1) Добавляем **ГЕКСАН** (C_6H_{14}) – осадитель для ПММА
компактные блоки ПММА и развернутые блоки **ПБ**
Свойства осажденного таким образом блок-сополимера
будут в основном определяться **ПБ - это эластомер**, но с
повышенной прочностью от ПММА.



2) Добавляем **АЦЕТОН** – осадитель для **ПБ**: ситуация обратная!
компактные блоки **ПБ** и развернутые блоки ПММА
Осажденный таким образом блок-сополимер в основном
пластик, как и ПММА, но с некоторой долей эластичности
от **ПБ**



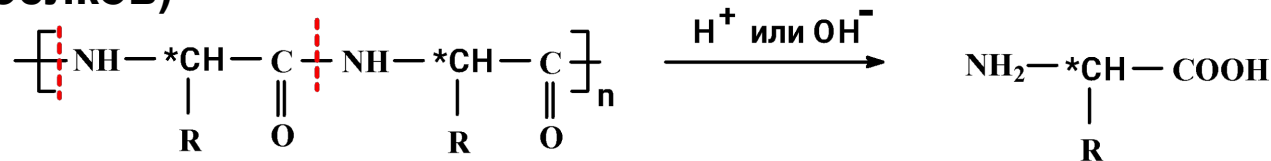
ДЕСТРУКЦИЯ

<p>Положительная роль (целенаправленная Д.)</p>	<p>Отрицательная роль (старение полимеров)</p>
<p>✓ снижение молекулярной массы для облегчения переработки в расплавах и растворах</p>	<p>✓ потеря комплекса полимерных физико-механических свойств (эластичность, упругость, прочность, ударостойкость)</p>
<p>✓ получение низкомолекулярных (мономерных) продуктов (аминокислоты, глюкоза)</p>	<p>✓ выделение ядовитых или вредных низкомолекулярных веществ (деструкция поливинилхлорида)</p>
<p>✓ утилизация и переработка полимерных отходов</p>	
<p>✓ получение трековых мембран (ускоритель и затем вымывание низкомолекулярных продуктов)</p>	

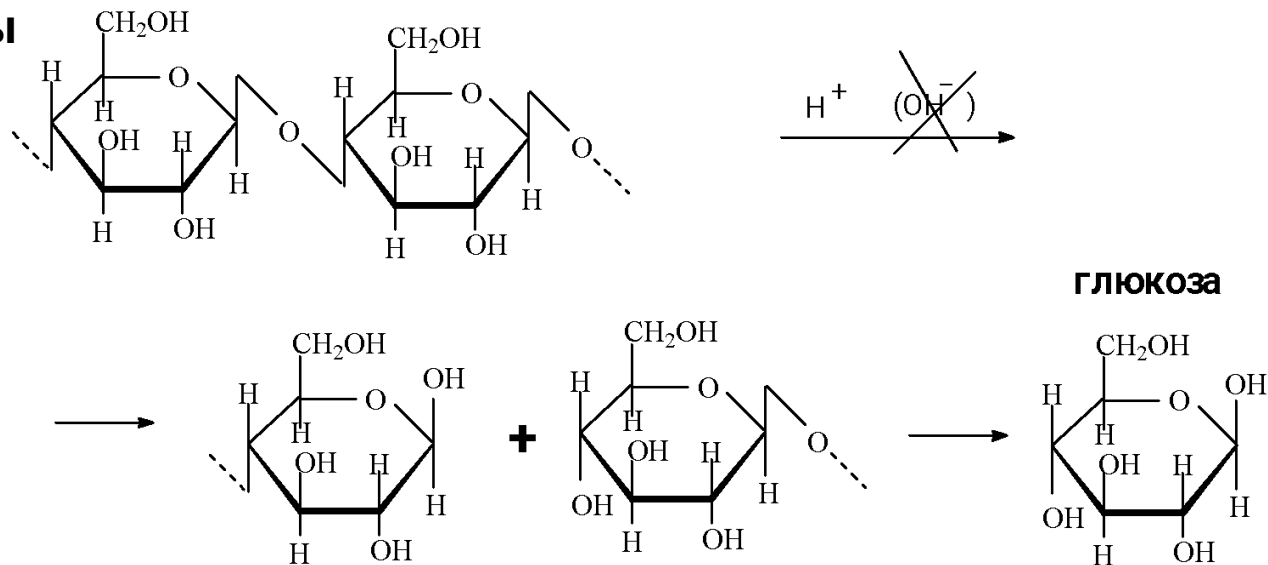
ХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Химической деструкции подвергаются гетероцепные полимеры (полиамиды, полиэфиры, полиацетали)

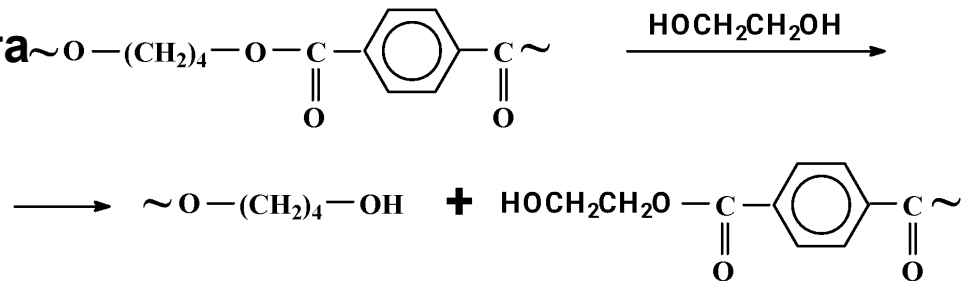
1. Гидролиз полиамидов (белков)



2. Гидролиз целлюлозы



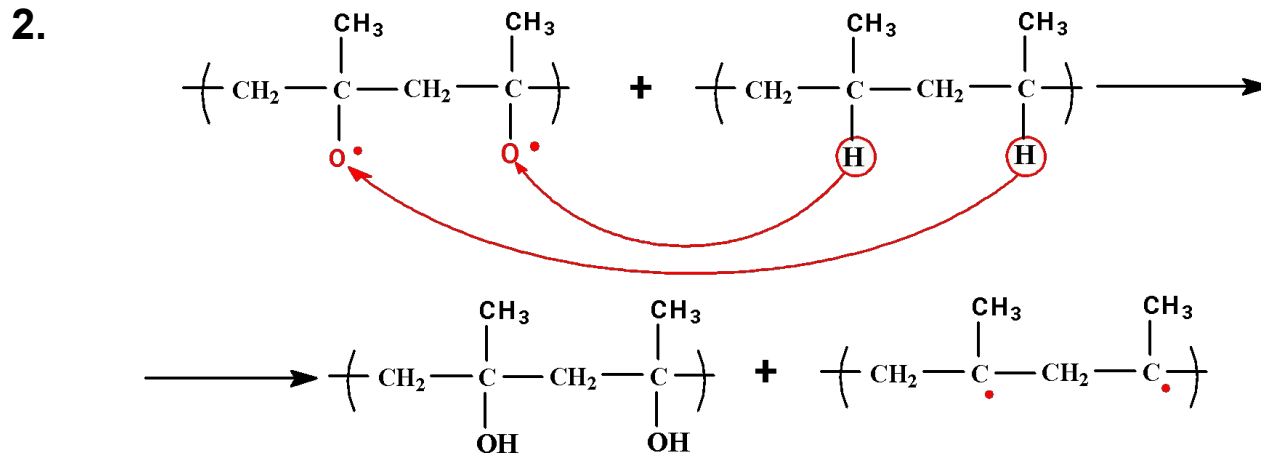
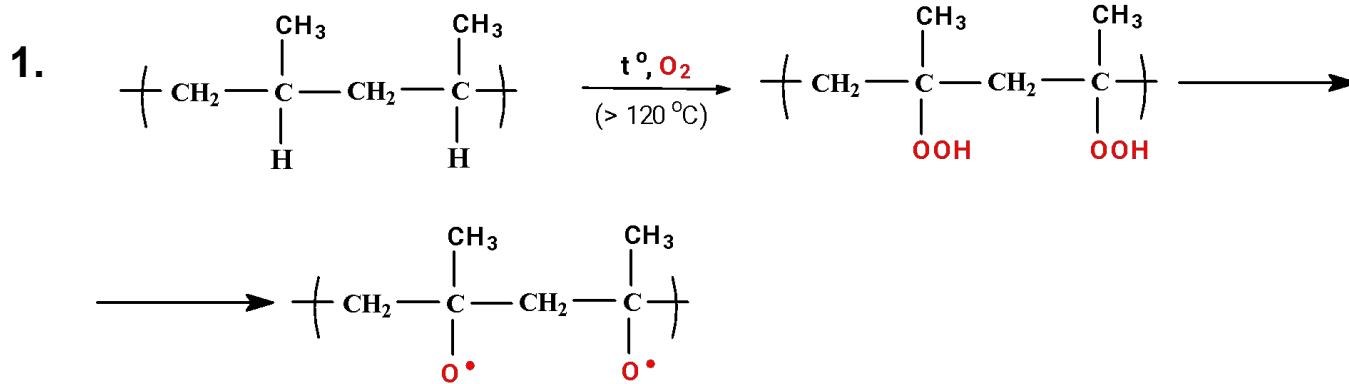
3. Алкоголиз полиэтилентерефталата



Также возможны: ацидолиз, аммонолиз и т.д.

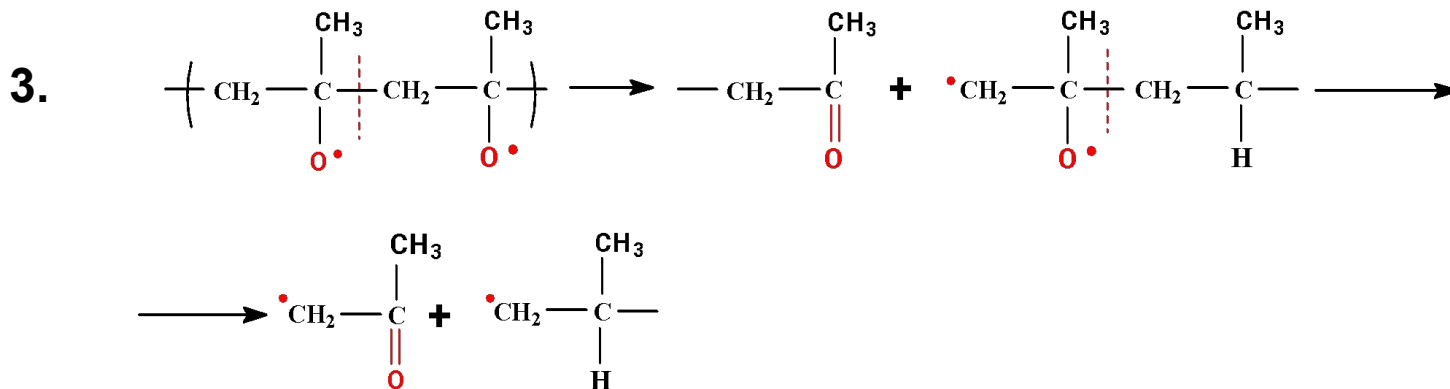
ТЕРМОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Появление на макромолекулах активных центров

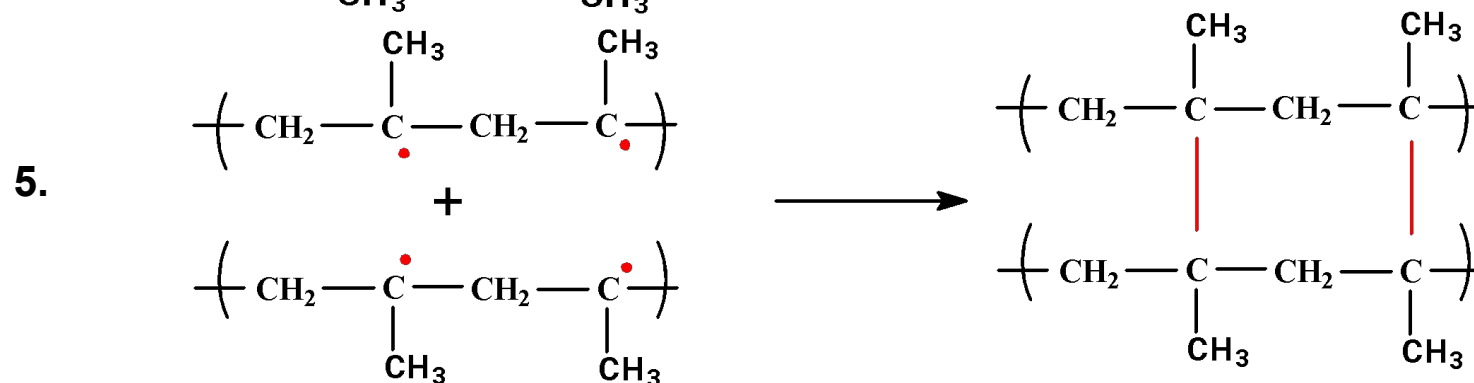
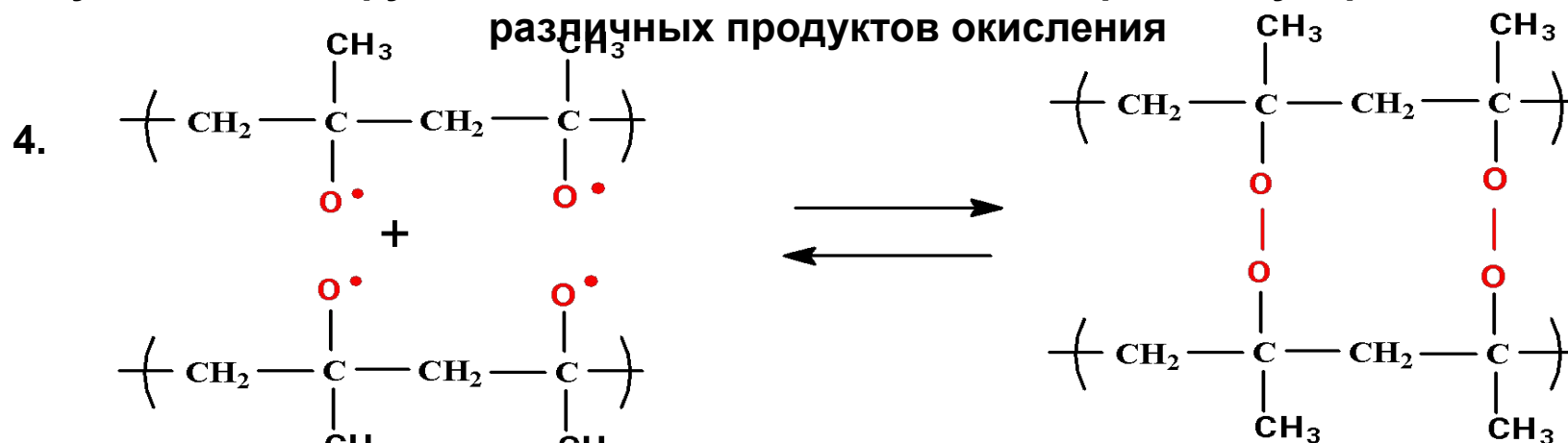


ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

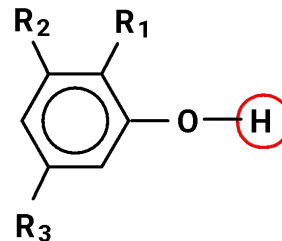
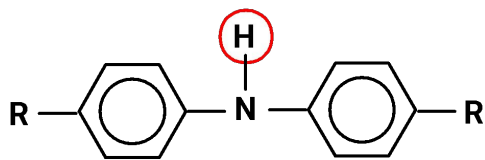
Возможные пути инактивации активных центров



Результатом деструкции является появление межмакромолекулярных сшивок и различных продуктов окисления

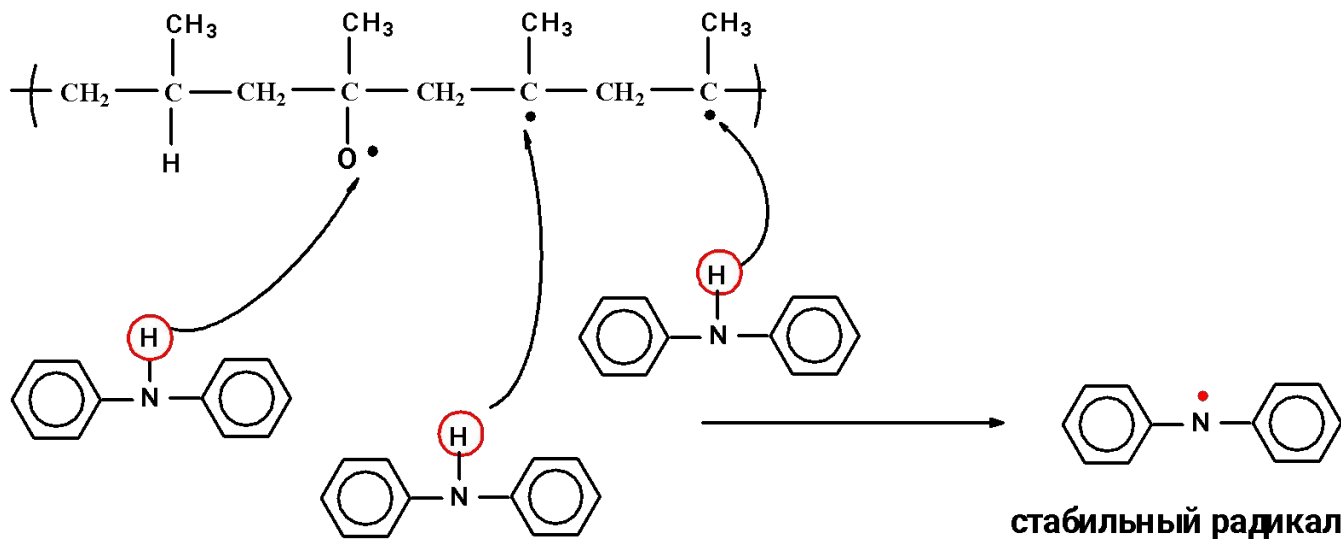


СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ



Подвижные атомы (H) из молекулы стабилизатора инактивируют макрорадикалы в полимерах.

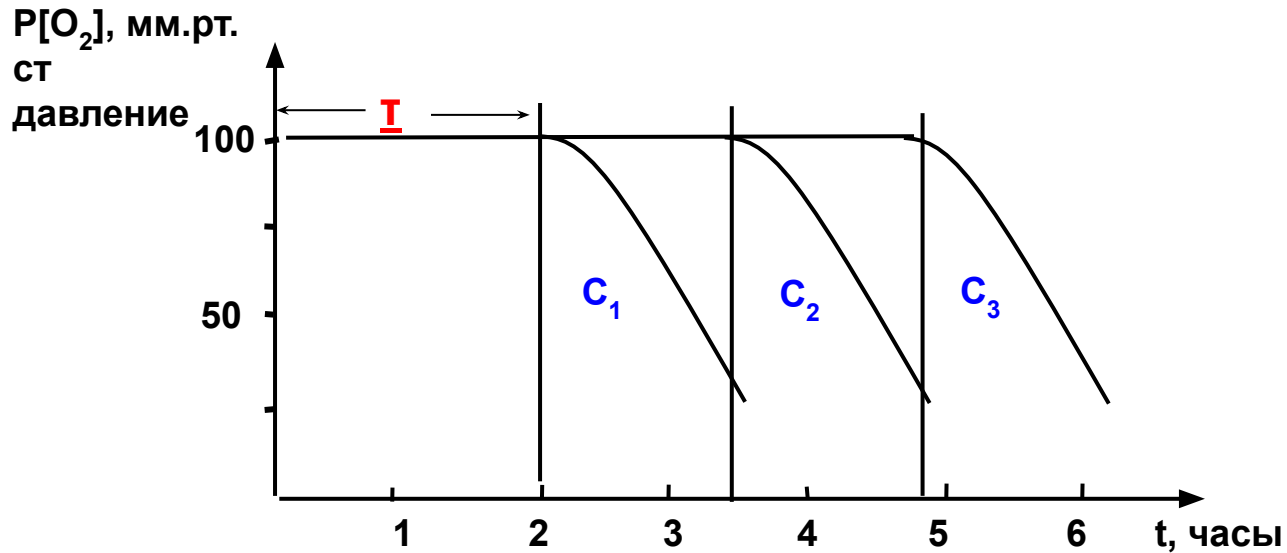
Сами стабилизаторы превращаются в неактивные радикалы:



82

Деструкции (разрыва связей основной цепи) нет до тех пор, пока весь стабилизатор не израсходуется

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

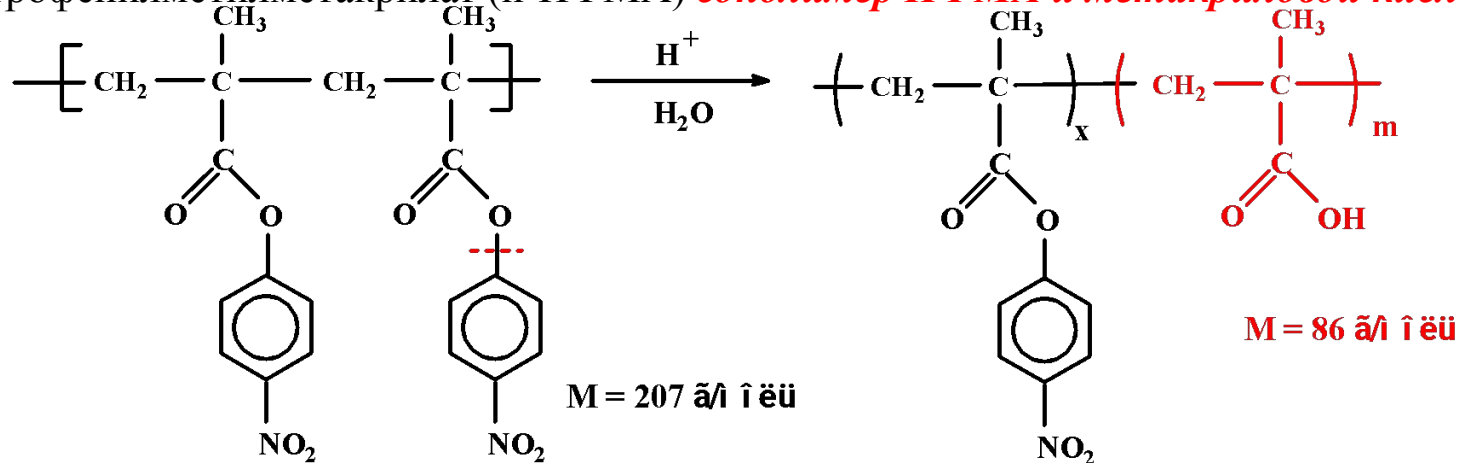


C – концентрация
стабилизатора
 $C_3 > C_2 > C_1$

Стабилизатор **увеличивает индукционный период (τ)** начала термоокислительной деструкции и **не влияет на энергию активации деструкции**

ЗАДАЧА Гидролиз

поли-п-нитрофенилметилметакрилат (п-НФМА) *сополимер НФМА и метакриловой кислоты (МАК)*



масса 345 г
конверсия 30%
сополимера

Задание: определить массу

Решение:

1. $345 \text{ г.} \cdot 0.3 \text{ (30\%)} = \mathbf{103.5 \text{ г}}$ (учет 30% конверсии)
2. Согласно уравнению реакции:

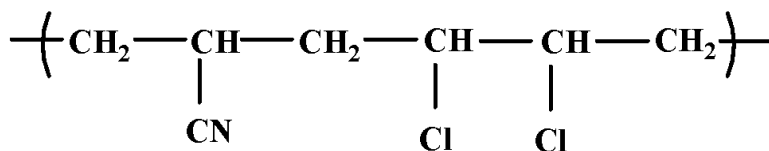
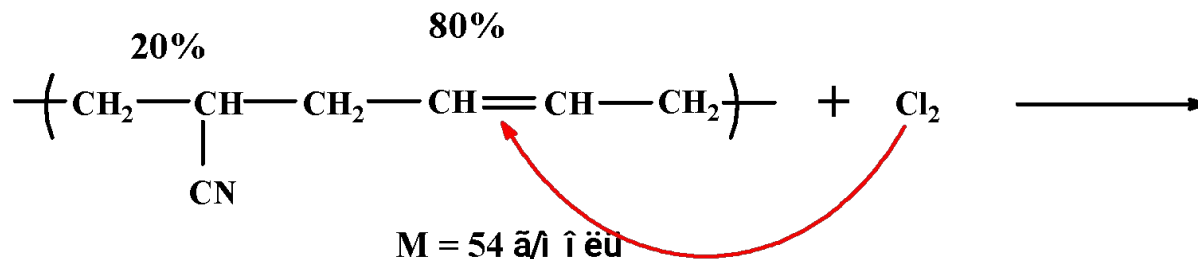
из 207 г. (п-НФМА) образуется	86 г. (ПМАК)	}	X = 43 г. образовалось столько ПМАК
тогда из 103.5 г	образуется X г		

3. $345 \text{ г. (было п-НФМА)} - 103.5 \text{ г.} = \mathbf{241.5 \text{ г.}}$ (осталось
непрореагировавших
п-НФМА групп)

$241.5 \text{ г.} + 43 \text{ г.} = \mathbf{284.5}$ (масса сополимера)

Ответ: масса сополимера **284.5 г.**

ЗАДАЧА



Масса исходного

масса

конечного

220

Задание: определить степень конверсии ($q\%$) $-\text{CH}=\text{CH}-$ связей

Решение

1. $200 \cdot 0.8$ (80%) = **160** г. бутадиена в цепи, это **2,96** моль (160/54)

2. $220 - 200 = \mathbf{20}$ г. привес за счёт хлора

$20/71$ (Cl_2) = **0,28** моль бутадиена прореагировало с хлором

2,96 моль бутадиена \longrightarrow 100%

конверсии $\frac{0,28 \text{ моль}}{2,96 \text{ моль}}$ \longrightarrow

$q\%$

$q = \mathbf{9,46\%}$

Ответ: степень конверсии **9,46%**

Полимерные материалы для контакта с живым организмом

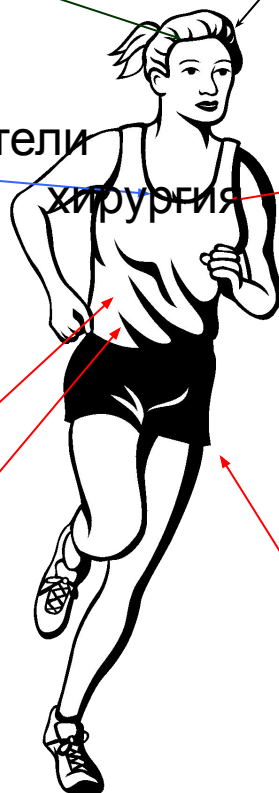
челюстно-лицевая хирургия
стоматология

офтальмология,

хирургия

плазмо- и кровезаменители

сердечно-сосудистая



хирургия

искусственная почка,
искусственная печень
покрытия на раны и ожоги

полимерные лекарства
пластика мягких тканей
травматология и ортопедия

Судьба синтетических полимеров в живом организме

Два аспекта

1. **Изменение конкретной химии самого полимера в биологической среде, так называемое БИОСТАРЕНИЕ** (изменение молекулярной массы, ММР, деструкция, агрегация, сорбция специфическая и неспецифическая, ***изменение физико-механических свойств*** и т.д.) а также ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ МЕТАБОЛИЗМА.

Чтобы ответить на эти вопросы **надо знать** в каких органах и какое время функционирует, скорость и пути вывода продуктов распада, их токсичность.

2. **Реакция самого организма на появление чужеродного тела**

- трансплантаты, протезы длительного функционирования.
- кровезаменители, шовные нити, лекарства кратковременного функционирования.

Организм отторгает чужеродное тело:

- через метаболизм (разложение, фрагментация)
- через несовместимость (заноза)
- через почки или пищеварительный тракт
- через локальное инкапсулирование соединительной тканью (металлические осколки в мягких тканях у ветеранов ВОВ)

Требования к полимерам медицинского назначения.

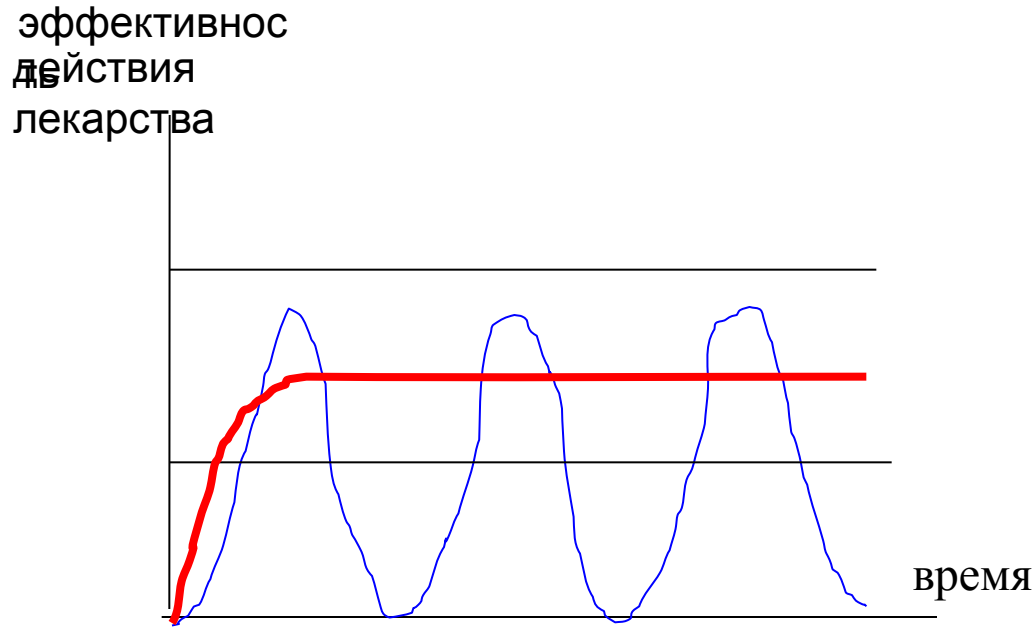
- 1.Химическая чистота (специальная технология синтеза и переработки в изделия).
- 2.Устойчивость в условиях стерилизации (гамма-облучение, обработка водяным паром при 120°С, обработка диоксидом азота или оксидом этилена).
- 3.Нетоксичность.
- 4.Стабильность в среде организма (для долговременных протезов).
- 5.Способность рассасываться в организме без образования токсичных веществ (для кратковременных протезов и шовных нитей при внутренних швах).
- 6.Не должны вызывать иммунных, аллергических и воспалительных реакций организма.

Лекарства взаимодействуют с рецепторами клеток, активируют их и по различным механизмам внедряются в клетку.

Синтез, дизайн и создание лекарственной формы должны быть основаны на следующих принципах:

- 1. Должен быть известен молекулярный механизм действия лекарственного вещества в конкретном заболевании.**
- 2. Лекарство должно самопроизвольно достигать места заболевания и накапливаться именно в этом месте.**
- 3. Лекарство должно длительно (в разумных пределах) находиться в месте заболевания, не вызывая побочных токсических реакций.**
- 4. Должен быть сравнительно простой и дешёвый способ получения и простой способ введения в организм.**

Кинетика действия низкомолекулярных лекарств в организме

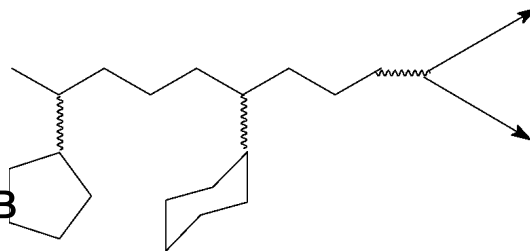


Природные физиологически активные вещества – лекарства

(гормоны, ферменты, антикоагулянты) – ФАВ.

Проблемы: чистота препаратов; нестабильность в организме; высокая антигенность; легкая ингибируемость

Полимеры + ФАВ (модель)

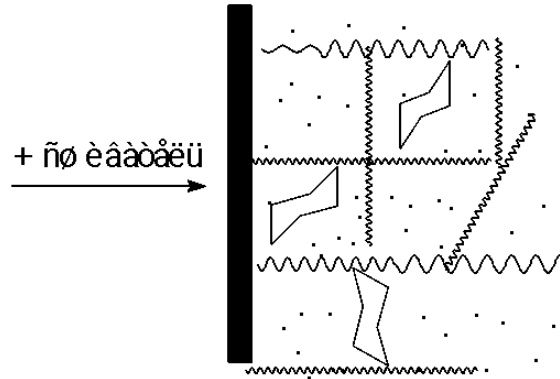
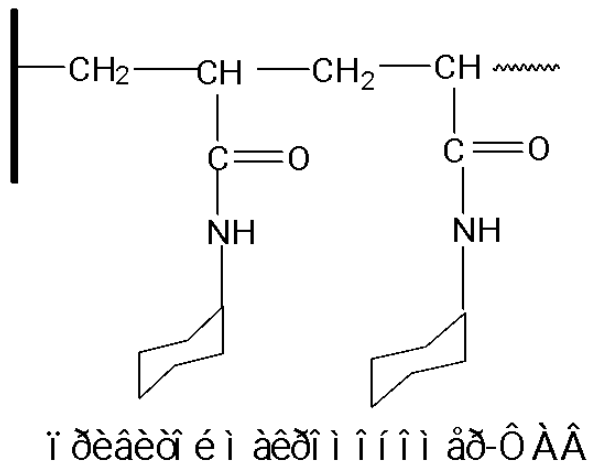
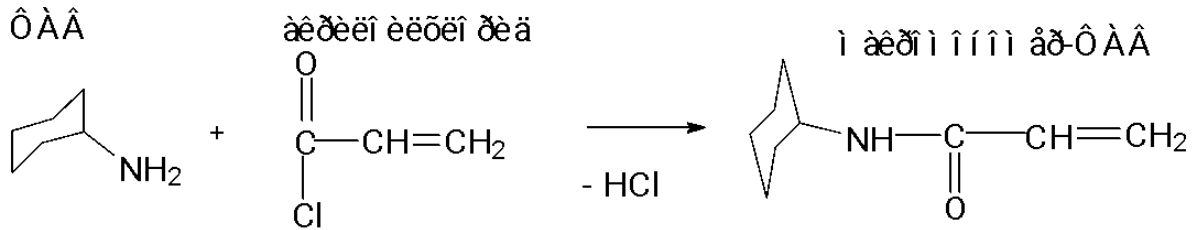


êî í òääû á ô óí èöèí í àëúí û á äðíí ù,
 î áãñî á÷èââð ù èâ äñ ñòääèò èâèèðñòááí í î é
 ôî ðî ù á í óæí á áí ëüí î àì ãñòí
 (òãðí î - èèè ðí - òáñòàèèòàëüí û á, áèí -
 ñí äöèè è÷ãñèèä).

~~~~~ áèí - ðàçððø äâí û á ó÷ãñòèè ì àèðí -  
 ì î èâèèóëüðí î é öâí è.

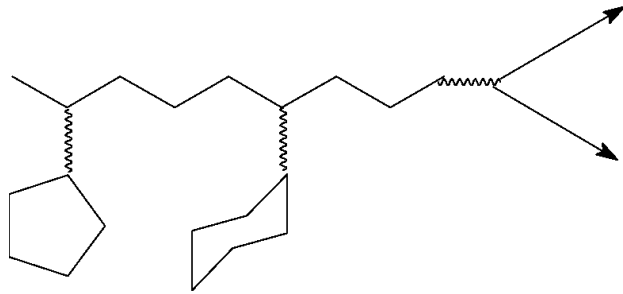


# Прививка физиологически активных веществ



This text describes the process of grafting active substances onto a polymer chain, showing the resulting structure.

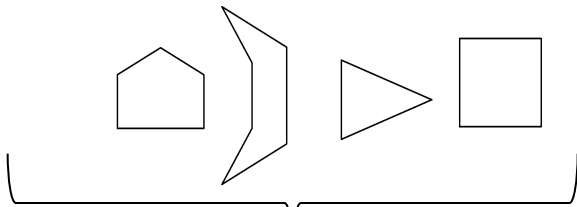
# Прививка смеси различных модификаторов



èî í öââû â ô óí èöèî í àëüí û â ãðíî ï û,  
 î áãñî â÷èââþ ù èâ âî ñòàâéó èâèèðñòââí í î é  
 ô î ðî û â í óæí î â áí èüí î â ì áñòî  
 (òâðî î - èèè ðí -÷óáñòâèèòâèüí û â, àèî -  
 ñî äöèèè÷áñèèâ).

~~~~~ àèî - ðàçðóð äâî û â ó÷áñòèè ì àèðí -  
 ì î èâèèèüðí î é öâî è.


 ñî áñòââí í î èâèèðñòââí



макромономеры

на основе различных физиологически активных соединений

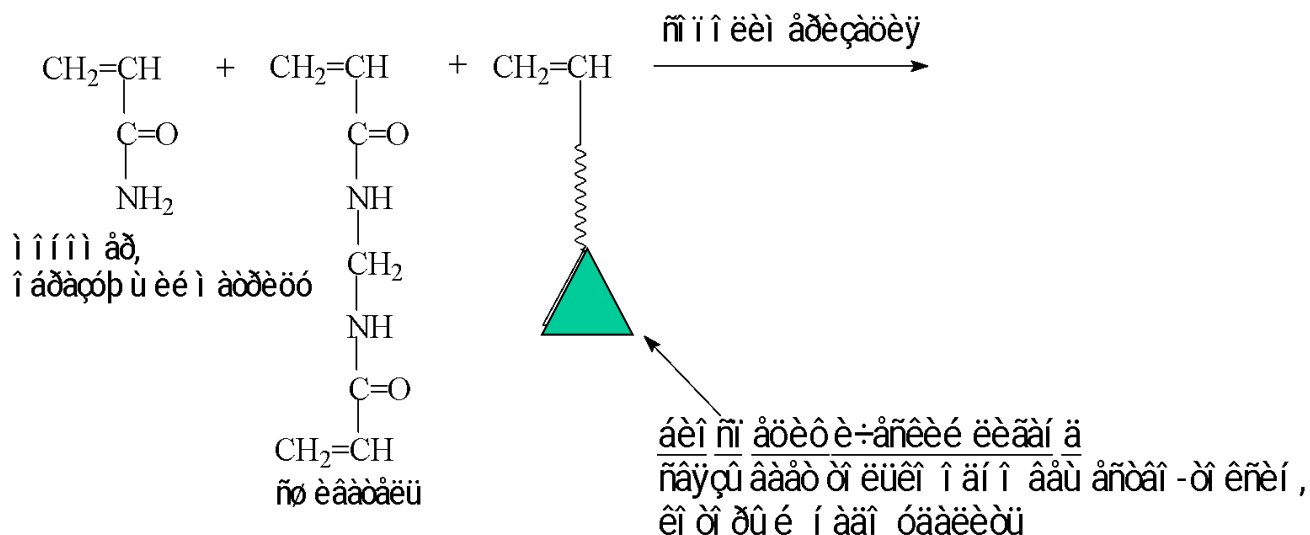
Аффинные сорбенты и операция гемосорбции

Панкреатит – нарушена функция поджелудочной железы и в организме создается большой избыток протеолитических ферментов.

Желтуха – нарушена функция печени по метаболизму билирубина (продукта распада эритроцитов) и в организме создается большой избыток билирубина.

Цирроз печени; перитонит; холецистит; нейродермит; волчанка; острые отравления.

Задача химиков-полимерщиков создать аффинный сорбент, который бы селективно из крови удалял только конкретный токсин и ничего другого.



Хроматографическая колонка с аффинным сорбентом

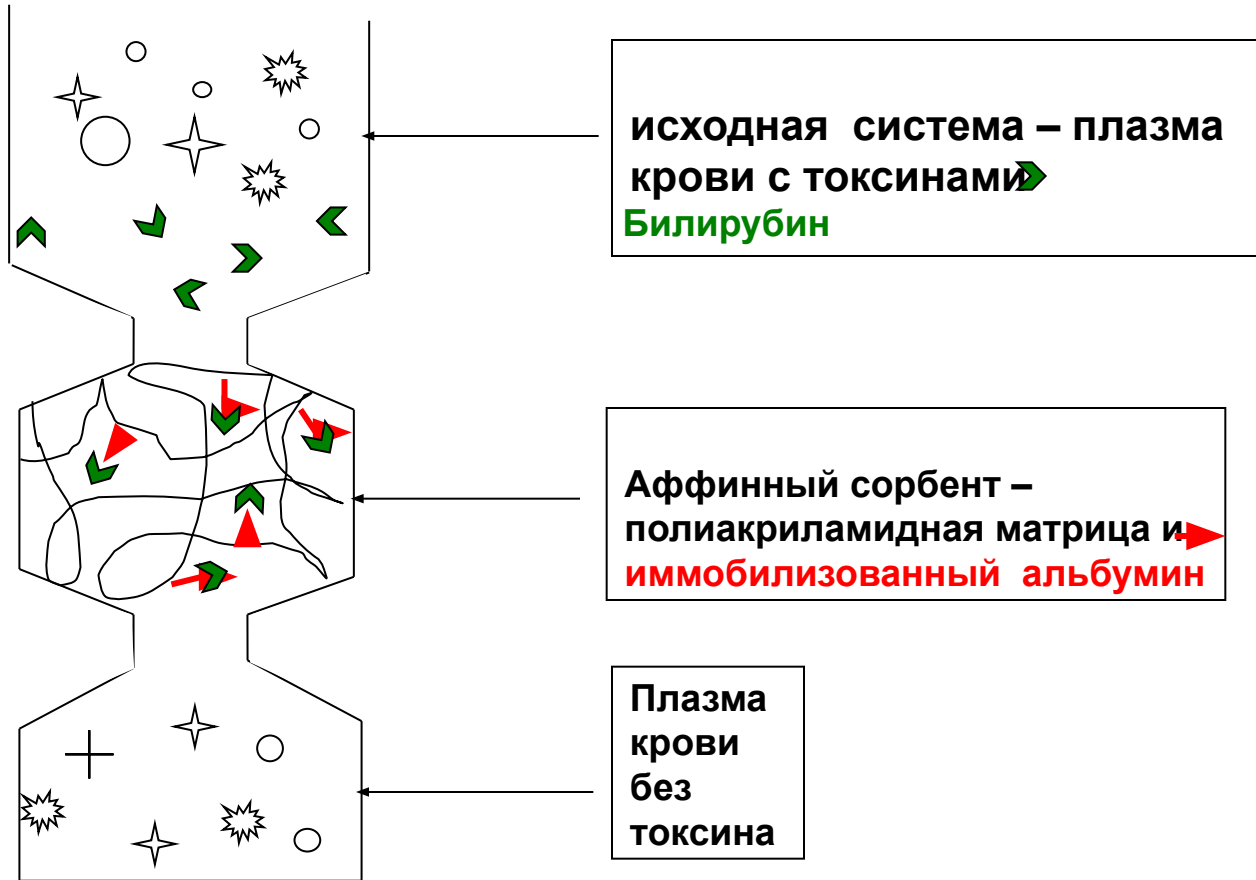
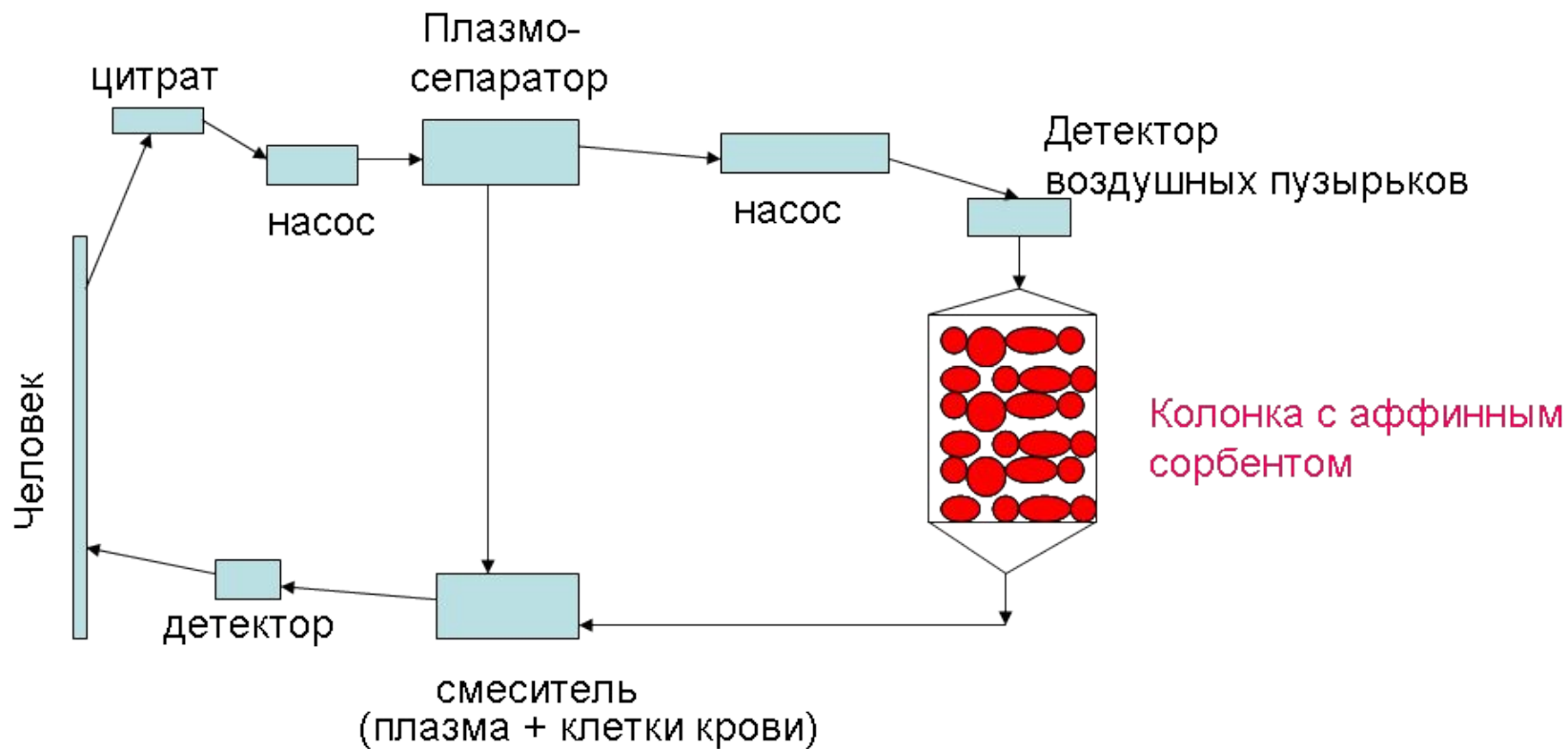
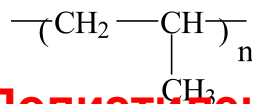


Схема операции гемосорбции (продолжительность 35-40 мин.)

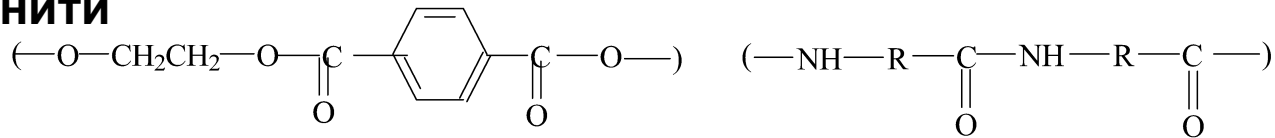


Полипропилен – пористые полые волокна для искусственной почки

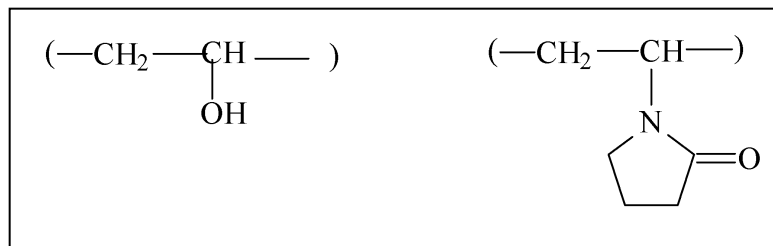


Полиэтилентерефталат и полиамиды - шовные

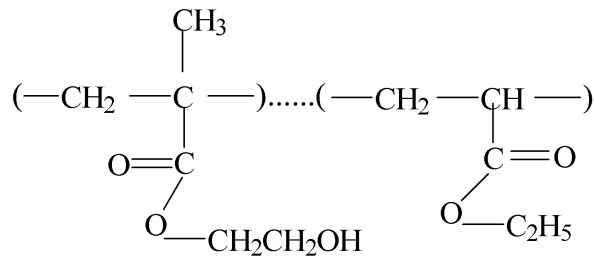
НИТИ



Поливиниловый спирт и поли-N-винилпирролидон - плазмозаменители при больших кровопотерях.



Сополимер этилакрилата(25-30%) и гидроксиэтилметакрилата (75-70%) - материал для контактных линз (полигема).



Плазмозаменитель **ДЕКСТРАН** (полисахарид).
75% выводится с мочой через 24 часа, остальное метаболизируется в желудке и толстом кишечнике и выводится через 5-7 дней. НО! Образует комплексы с фибриногеном, выводя его из сферы реакции образования фибрина, - а это сильно повышает кровоточивость.

ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН (карбоцепной плазмозаменитель, а также носитель-пролонгатор для антибиотиков).

(15.000 мол.массы) 50% выводится через почки за 24 часа, остальное через 7-10 дней.

Более высокомолекулярные фракции (20.000 и более) задерживаются и накапливаются в тканях печени и селезенки, а это приводит к так называемой «виниловой болезни» - постоянное повышенное выделение гистамина, раздражителя, вызывающего аллергическую реакцию.

Надо строго фракционировать полимеры (!!!) для этих целей.

