5-Дәріс: Полимерлердің синтезі: әдістері және технологиялық ерекшеліктері

Мақсаты: Магистранттарға полимерлердің синтезі туралы толық мәлімет беру, әртүрлі полимерлену әдістерін және олардың технологиялық ерекшеліктерін түсіндіру, заманауи синтетикалық тәсілдерді меңгеруге бағытталған білім қалыптастыру.

Нәтижесінде магистранттар:

1. Полимерлердің негізгі синтез әдістерін біледі және олардың принциптерін түсіндіре алады.
2. Әдістердің артықшылықтары мен кемшіліктерін салыстыра алады.
3. Синтетикалық процестердің технологиялық аспектілерін талдай алады.
4. Биомедициналық және өнеркәсіптік мақсаттарда қолданылатын полимерлерді алу жолдарын түсінеді.

Дәрістің мазмұны: Кіріспе. Полимерлерді синтездеудің маңыздылығы және қолданылу салалары. Полимерлену әдістері. Полимерлену механизмдері және олардың ерекшеліктері.Заманауи синтез әдістері. Блок- және сополимерлер алу. Инициирлеу тәсілдері (жарық, жылу, катализаторлар). Технологиялық ерекшеліктері және өндірістік масштабта қолданылуы. Синтез процесінің экологиялық және биомедициналық аспектілері. Қорытынды және даму перспективалары.

1. Полимерлерді синтездеудің маңыздылығы

Полимерлерді синтездеу — мономерлерден белгілі бір молекулалық құрылымы мен қасиеттері бар жоғары молекулалық қосылыстар алу процесі. Синтез әдісін таңдау полимердің молекулалық массасын, молекулалық-массалық таралуын, тізбек құрылымын, функционалдық топтарын және соңғы материалдың қасиеттерін анықтайды.

Полимерлер медицинада, фармацевтикада, биотехнологияда, ауыл шаруашылығында, қаптама материалдарын және композиттерді өндіруде кеңінен қолданылады.

2. Полимерленудің негізгі әдістері

Полимерлерді алу реакцияларының негізгі екі тобы — тізбекті өсу және сатылы өсу процестері.

2.1. Тізбекті полимерлену

Бұл процесте мономерлер белсенді орталыққа біртіндеп қосылып, полимер тізбегі өседі. Белсенді орталық радикал, катион, анион немесе катализатор арқылы басқарылатын белсенді бөлшек болуы мүмкін.

Негізгі түрлері:

- Радикалдық полимерлену — белсенді радикалдар қатысады. Мысалы, стирол мен метилметакрилаттың полимерленуі.
- Катиондық полимерлену — белсенді орталық оң зарядталған. Белгілі бір алкендер мен винил эфирлерінің полимерленуінде қолданылады.
- Аниондық полимерлену — белсенді орталық теріс зарядталған. Тізбек өсуін дәл бақылауға және блок-сополимерлер алуға мүмкіндік береді.
- Координациялық полимерлену — металл негізіндегі катализаторлар мономердің қосылуын басқарады. Полиолефиндер синтезінде маңызды.

2.2. Сатылы өсу полимерленуі

Сатылы өсу процестерінде функционалдық топтары бар мономерлер, олигомерлер және полимер тізбектері өзара әрекеттесіп, молекулалық масса біртіндеп артады.

Мысалдар: полиамидтерді, полиэфирлерді және полиуретандарды алу.

Сатылы өсу полимерленуінің кейбір түрлерінде су немесе спирт сияқты төмен молекулалы өнімдер бөлінеді. Алайда барлық сатылы өсу реакциялары конденсациялық өнім бөлумен жүрмейді.

3. Полимерлену механизмдері және олардың ерекшеліктері

Тізбекті полимерлену әдетте төрт негізгі кезеңнен тұрады:

1. Инициирлеу — белсенді орталықтардың түзілуі.
2. Тізбектің өсуі — мономерлердің белсенді орталыққа кезекпен қосылуы.
3. Тізбектің үзілуі — белсенді орталықтың жойылуы немесе белсенділігінің тоқтауы.
4. Тізбек тасымалдануы — белсенділіктің басқа молекулаға ауысуы нәтижесінде молекулалық масса мен тізбек құрылымының өзгеруі мүмкін.

Радикалдық полимерленуде тізбектің үзілуі радикалдардың рекомбинациясы немесе диспропорциялануы арқылы жүруі мүмкін. Ал тірі немесе бақыланатын полимерлену жүйелерінде тізбек өсуін және молекулалық-массалық таралуды басқаруға мүмкіндік бар.

4. Заманауи синтез әдістері

Қазіргі полимер химиясында тізбек ұзындығын, құрамын және архитектурасын басқаруға мүмкіндік беретін әдістер кеңінен зерттеледі.

- RAFT-полимерлену — қайтымды қосылу-фрагментация тізбек тасымалына негізделген радикалдық полимерлену әдісі.

- ATRP — атом тасымалдау арқылы радикалдық полимерленуді басқару әдісі.
- NMP — нитроксидтер арқылы тізбектің қайтымды белсенділенуі мен бәсеңдеуіне негізделген әдіс.
- «Тірі» аниондық полимерлену — тізбектің үзілуі мен тасымалдануы шектелген жағдайда молекулалық массаны және тізбек құрылымын дәл бақылауға мүмкіндік береді.
- «Клик»-химия — полимер тізбектерін немесе функционалдық компоненттерді тиімді байланыстыруға мүмкіндік береді.
- Фотополимерлену — жарық әсерінен инициирленетін полимерлену; жабындар, гидрогельдер және 3D-басып шығару технологияларында қолданылады.

Әдісті таңдау мономердің табиғатына, қажетті құрылымға, реакция ортасына және алынатын материалдың қолданылуына байланысты.

5. Блок-сополимерлер және сополимерлер алу

Сополимерлер — құрамында екі немесе одан да көп әртүрлі мономердің құрылымдық буындары болатын полимерлер.

Негізгі түрлері:

- Кездейсоқ сополимерлер — әртүрлі буындар тізбекте кездейсоқ орналасады.
- Кезектесетін сополимерлер — мономер буындары белгілі бір кезектілікпен орналасады.
- Блок-сополимерлер — әртүрлі мономерлерден түзілген ұзын тізбек блоктары бір молекулада бірігеді.
- Тармақталған немесе графт-сополимерлер — негізгі тізбекке басқа полимерлік тізбектер жалғанады.

Блок-сополимерлерді алу үшін көбіне тізбекті өсу әдістері, соның ішінде бақыланатын радикалдық және аниондық полимерлену қолданылады. Сонымен қатар, әртүрлі полимерлердің реакциялық соңғы топтарын байланыстыру әдістері де пайдаланылады.

Блок-сополимерлер өздігінен ұйымдасып, мицеллалар, нанобөлшектер және басқа супрамолекулалық құрылымдар түзе алады. Бұл қасиет оларды дәрілік заттарды жеткізу және функционалдық наноматериалдар жасау үшін перспективалы етеді.

6. Инициирлеу тәсілдері

Полимерлену процесін бастау үшін белсенді орталықтарды түзетін әртүрлі әдістер қолданылады.

Инициирлеу тәсілі	Принципі	Қолданылуы
Жылулық	Температура әсерінен инициатор ыдырайды	Радикалдық полимерлену
Фотохимиялық	Жарық әсерінен белсенді бөлшектер түзіледі	Фотополимерленетін жабындар мен гидрогельдер
Химиялық	Редокс-жүйелер немесе басқа реагенттер белсенді орталық түзеді	Төмен температурада полимерлену
Катализдік	Катализатор мономердің реакциясын және тізбектің өсуін басқарады	Полиолефиндер және басқа арнайы полимерлер

Инициатор белсенді орталықтардың түзілуіне жауап береді, ал катализатор реакцияның жүру жолы мен жылдамдығына әсер етуі мүмкін. Олардың қызметі қолданылатын механизмге байланысты.

7. Технологиялық ерекшеліктері және өндірістік масштабтау

Полимер синтезін өнеркәсіптік масштабқа көшіру кезінде реакция жылдамдығы, жылу алмасу, араластыру тиімділігі және өнім сапасының тұрақтылығы ескеріледі.

Негізгі технологиялық факторлар:

- температура мен қысымды бақылау;
- мономерлердің тазалығы және реагенттердің қатынасы;
- тұтқырлықтың өзгеруі және жылу бөлінуі;
- еріткіштерді қалпына келтіру және қалдықтарды өңдеу;
- молекулалық массаны және полимер құрамын бақылау;
- өнімді тазарту, кептіру және стерильдеу қажеттілігі.

Өндірістік масштабтау кезінде зертханалық реактордағы нәтижелерді тікелей көшіру әрдайым мүмкін емес, себебі жылу және масса алмасу жағдайлары өзгереді.

8. Экологиялық және биомедициналық аспектілер

Полимер синтезінің экологиялық тиімділігін арттыру үшін қауіпсіз еріткіштерді таңдау, энергия шығынын азайту, катализаторларды қайта пайдалану және қалдықтардың мөлшерін төмендету маңызды.

Биомедициналық полимерлер үшін қосымша талаптар қойылады:

- қалдық мономерлер мен инициаторлардың мөлшерін шектеу;
- цитоуыттылықты және биосәйкестілікті бағалау;

- биоыдырау өнімдерінің қауіпсіздігін тексеру;
- стерильдеу мен сақтау кезінде қасиеттердің тұрақтылығын қамтамасыз ету;
- синтездің қайталанғыштығын және өнім сапасын бақылау.

Мысалы, дәрілік заттарды жеткізуге арналған PLGA полимерін синтездеуде молекулалық масса, лактид пен гликолид қатынасы және соңғы топтардың табиғаты дәрілік заттың босап шығуына әсер етуі мүмкін.

9. Даму перспективалары

Полимер синтезінің болашағы құрылымы дәл бақыланатын макромолекулаларды, көпфункционалды блок-сополимерлерді, биоыдырайтын материалдарды және сыртқы әсерлерге жауап беретін полимерлік жүйелерді жасауға бағытталған. Фотополимерлену, «клик»-химия, бақыланатын радикалдық полимерлену және цифрлық өндіріс әдістері осы бағыттардың дамуына ықпал етеді.

Қорытынды: Полимер синтезінің әдісі мен механизмі алынатын материалдың молекулалық құрылымын және қасиеттерін анықтайды. Заманауи синтез технологиялары медициналық, фармацевтикалық және биотехнологиялық мақсаттарға арналған полимерлерді дәл жобалауға мүмкіндік береді.

Сынақ сұрақтары:

1. Қосылу және конденсациялық полимерленудің негізгі айырмашылықтарын салыстырыңыз.
2. Полимерленудің негізгі кезеңдерін және олардың механизмін түсіндіріңіз.
3. Еркін радикалды, иондық және координациялық полимерленудің артықшылықтары мен кемшіліктерін талдаңыз.
4. Блок-сополимерлерді алу әдістерін және олардың артықшылықтарын түсіндіріңіз.
5. Медицинаға арналған полимерлерді синтездеуде қандай технологиялық аспектілер ескерілуі тиіс?
6. "Жасыл химия" принциптерін қолдана отырып полимер синтезін жетілдіру жолдарын сипаттаңыз.
7. Қосымша мысалдар арқылы әртүрлі синтетикалық полимерлердің қолданылу салаларын көрсетіңіз.

Дәріс мазмұны бойынша әдебиеттер:

1. Ratner B. D. et al. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine.* [Third Edition], Academic Press, 2012, 1573 бет books.google.comshop.elsevier.com.

2. Langer R., Peppas N. A. “Advances in Biomaterials, Drug Delivery and Bionanotechnology” *AIChE Journal*, Vol. 49, No. 12, 2003, бет 2990–3006 scirp.org

3. «Полимеры в биологии и медицине» ред. Майк Дженкинс Перевод с англ. — О.И. Киселева, науч. ред. — Н.Л. Клячко. – М.:Научный мир, 2011. – 256 с.: ил.- (Фундаментальные основы нанотехнологий: исследования и разработки).

4. Dumitriu, S., & Popa, V. (Eds.). (2013). Polymeric Biomaterials: Structure and Function, Volume 1 (1st ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/b13757.

5. 5. Dumitriu, S., & Popa, V. (Eds.). (2013). Polymeric Biomaterials: Medicinal and Pharmaceutical Applications, Volume 2 (1st ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/b13758.