

7-дәріс. Интерполимерлі комплекстердің кластары. Стереоконплекстер

1. Дәрістің мақсаты

- Интерполимерлік комплекстердің негізгі түрлерін түсіндіру;
- Стереоконплекстердің құрылымын, механизмін және қасиеттерін сипаттау;
- Кластар бойынша физико-химиялық ерекшеліктерін салыстыру;
- Қолдану салаларын көрсету.

2. Интерполимерлі комплекстер дегеніміз не?

Интерполимерлі комплекс (ИПК) — екі немесе бірнеше полимердің өзара молекулааралық әрекеттесуі нәтижесінде пайда болатын құрылым.

Молекулааралық байланыстар:

- **Сутектік байланыс (H-bonding)** — ең жиі кездесетін;
- **Иондық байланыс** — полиэлектролиттер арасында;
- **Ван-дер-Ваальс өзара әрекеттесуі;**
- **Гидрофобтық әсерлер** — суда ерімейтін бөліктердің жинақталуы.

Түсініктеме:

Интерполимерлік комплекс химиялық байланыс арқылы емес, физикалық өзара әрекет арқылы түзіледі. Кері процесс те мүмкін (физикалық комплекстер көбіне кері реакцияға ұшырайды).

3. Интерполимерлі комплекстердің кластары

Интерполимерлі комплекстерді бірнеше критерий бойынша жіктеуге болады:

А. Механизм бойынша

Класс	Механизм	Мысал	Түсініктеме
Сутектік (H-bonded) комплекстер	Полимерлердің донор және акцептор топтары арасында сутектік байланыс түзіледі	PAA/PEG, PVA/PAA	Ең жиі кездесетін физикалық комплекс; судың қатысуымен тұрақтылығы өзгеруі мүмкін
Иондық (электростатикалық) комплекстер	Қарсы зарядталған полимерлер арасындағы тартылыс	PDADMAC/PAA, PEI/PSS	Полиэлектролиттік комплекс; тұзды ерітіндіде тұрақтылығы төмендейді
Гидрофобтық комплекстер	Суда еритін емес бөліктердің жинақталуы	PEO-PPO блок-ко-полимерлер	Гельдер мен мицеллалар түзіледі

Класс	Механизм	Мысал	Түсініктеме
Ковалентті сшитые комплекстер	Химиялық реакция арқылы байланыс түзіледі	PAA-PEG (эфирлік байланыс)	Тұрақты, кері диссоциация болмайды

В. Құрылымы бойынша

1. **Аморфтық комплекстер** — полимер тізбектері өзара реттелмеген, желілік емес;
2. **Кристалдық немесе полукристалдық комплекстер** — белгілі бір молекулалық орналасу тәртібі бар, мысалы, стереокомплекстер. Міне, сіздің тақырыпты кеңейтіп, толық әрі түсініктемелі түрде ашылған нұсқасы:

Аморфтық және кристалдық (полукристалдық) интерполимерлік комплекстер

Интерполимерлік комплекстердің құрылымдық ерекшелігі олардың физикалық қасиеттерін және қолдану саласын анықтайды. Оларды **аморфтық және кристалдық/полукристалдық** деп бөлуге болады.

1 Аморфтық комплекстер

Анықтамасы:

Аморфтық комплекстер — полимер тізбектері **өзара реттелмеген**, яғни **кристалдық құрылымсыз**, желілік емес интерполимерлік жүйелер.

Қасиеттері:

- **Молекулааралық реттелу жоқ:** полимер тізбектері хаотикалық орналасқан, белгілі кристалдық тор түзілмейді;
- **Суда ерігіштік:** көбінесе аморфтық комплекстер суда жақсы ериді немесе гель түзіп, тұтқырлықты арттырады;
- **Жылдам кері диссоциация:** сутектік және иондық байланыстар физикалық болғандықтан, еріткіштің өзгеруіне (рН, температура) тез жауап береді;
- **Икемділік:** молекулалар қозғалысы жоғары, жүйе эластикалық қасиетке ие;
- **Мысал:** PAA/PEG гидрогелі, PVA/PAA гидрогельдері.

Механизм:

1. Полимерлер ерітіндіде еркін қозғалады;
2. Сутектік байланыстар мен ван-дер-Ваальс өзара әрекеттесуі арқылы желілік емес агрегаттар түзіледі;
3. Физикалық байланыстар тұрақсыз, бірақ уақытша гель немесе коацерват фазасы пайда болуы мүмкін.

Қолдану:

- Қысқа мерзімді гельдер;

- Ерітіндідегі полимерлік жүйелер (controlled release дәрілік жүйелер);
- Биоинженерияда уақытша желілік құрылымдар.

2 Крystalдық немесе полукристалдық комплекстер

Анықтамасы:

Кристалдық немесе полукристалдық комплекстер — полимер тізбектерінің белгілі бір молекулалық орналасу тәртібі бар, белгілі кристалдық тор түзілетін интерполимерлік жүйелер. Стереоконплекстер осы типке жатады.

Қасиеттері:

- **Терминологиялық реттелу:** молекулалар өзара нақты позицияда орналасады;
- **Термостабильдік жоғары:** кристалдық немесе полукристалдық тор байланыстарын бекітеді;
- **Ерігіштік төмен:** тұрақты кристалдық құрылым еріткіште оңай бұзылмайды;
- **Механикалық беріктік:** кристалдық желі полимерге беріктік пен каттылық береді;
- **Мысал:** PLLA + PDLA стереоконплекс PLA, кейбір полиакрил қышқылдары мен полиэтиленгликоль комбинациялары.

Механизм:

1. Полимерлердің стереохимиялық үйлесімі (энантиомерлер немесе тактикалық құрылым) кристалдық орналасуға мүмкіндік береді;
2. Су тектік және басқа молекулааралық байланыстар арқылы **кристалдық тор** қалыптасады;
3. Жүйе жаңа термодинамикалық тұрақты күйге жетеді;
4. Кристалдық тор интерполимерлік кешеннің тұрақтылығын қамтамасыз етеді.

Қолдану:

- Тұрақты гидрогельдер мен пленкалар;
- Биоматериалдар (иммобилизацияланған ферменттер, дәрілік тасымалдағыштар);
- Стереоконплекстік PLA гидрогельдері фармацевтикада controlled release үшін;
- Материалтануда механикалық беріктік пен термостабильділік қажет болғанда.

3 Аморфтық және кристалдық комплекстердің салыстырмасы

Қасиеті	Аморфтық комплекс	Кристалдық/Полукристалдық комплекс
Молекулааралық реттелу	Жоқ, хаотикалық	Бар, белгілі кристалдық тор
Байланыс тұрақтылығы	Физикалық, уақытша	Физикалық + стереохимиялық, тұрақты
Термостабильдік	Орташа	Жоғары

Қасиеті	Аморфтық комплекс	Кристалдық/Полукристалдық комплекс
Ерігіштік	Жақсы ерігіш	Төмен ерігіш
Механикалық қасиеттер	Икемді	Берік, қатты
Қолдану саласы	Қысқа мерзімді гельдер, ерітінділер	Биоматериалдар, тұрақты гидрогельдер, пленкалар

Қорытынды түсініктеме:

- Аморфтық комплекстер — динамикалық, уақытша құрылымдар, көбіне ерітіндіде қолданылады.
- Кристалдық/полукристалдық комплекстер — тұрақты, механикалық беріктігі жоғары құрылымдар, стереокомплекстердің мысалы.
- Кластар арасындағы негізгі айырмашылық — **молекулалық реттелу және термостабильдік**.

Егер қаласаңыз, мен осы тақырып бойынша **визуалды схема жасап**, аморфтық және кристалдық комплекстерді салыстыру үшін көрнекі сызба дайындап бере аламын.
Солай жасап берейін бе?

4. Стереокомплекстер (Stereocomplexes)

Анықтамасы

Стереокомплекс — сөзсіз химиялық байланыс арқылы, бірақ полимердің хиральдік немесе стереохимиялық үйлесімі арқасында түзілетін интерполимерлік комплекс.

Мысал:

- Полилактидтердің (PLA) enantiomer-лары: PLLA (L-лактид) + PDLA (D-лактид) → стереокомплекс PLA
- Кристалдық тор түзеді, температураға тұрақты.

Қасиеттері

- Жоғары **термостабильдік**;
- Күрделі құрылымды **кристалдық немесе полукристалдық тор**;
- Еріткіште салыстырмалы түрде төмен ериді;
- Физикалық және механикалық қасиеттері анағұрлым тұрақты.

Механизм

1. Екі полимердің **энантиомерлері** немесе **стереотиптік үйлесімдері** жақындап,
2. **Кристалдық өзара орналасу** қалыптасады,
3. Кристалдық тор **термодинамикалық тұрақтылықты** қамтамасыз етеді.

Түсініктеме:

Стереокомплекстер көбіне **биоматериалдарда, фармацевтикада**

қолданылады, себебі олар **тұрақты гидрогельдер мен фильмдер** жасауға мүмкіндік береді.

5. Интерполимерлік комплекстер мен стереокомплекстердің салыстырмасы

Параметр	Интерполимерлік комплекс	Сtereoокомплекс
Байланыс түрі	Физикалық (сутектік, иондық, гидрофобтық)	Физикалық + стереохимиялық үйлесім, кристалдық тор
Тұрақтылық	Орташа, кейде кері диссоциацияға ұшырайды	Жоғары, термостабильдік жоғары
Құрылым	Аморфтық, желілік	Полукристалдық немесе кристалдық
Қолдану	Гидрогельдер, мембраналар, сорбенттер	Биоматериалдар, фармацевтикалық фильмдер, тұрақты гидрогельдер

6. Қолдану салалары

1. Фармацевтика:

- Сtereoокомплекті PLA гидрогельдері, дәрі тасымалдау жүйелері;
- Интерполимерлік гидрогельдер — controlled release.

2. Материалтану:

- Мембраналар, пленкалар, 3D-желілер;
- Интеллектуалды материалдар.

3. Биотехнология:

- Ферменттер мен жасушаларды иммобилизациялау;
 - Биосәйкестілігі бар гельдер.
-

7. Қорытынды

- Интерполимерлік комплекстер — молекулааралық өзара әрекеттесуге негізделген физикалық құрылымдар;
- Сtereoокомплекстер — **стереохимиялық үйлесім нәтижесінде тұрақты кристалдық интерполимерлік жүйелер**;
- Олардың қасиеттері қолдану саласына байланысты өзгереді, бірақ екеуі де **гидрогельдер, мембраналар, биоматериалдар** жасауға маңызды.

8. Өзін-өзі тексеру сұрақтары

1. Интерполимерлік комплекс дегеніміз не?
2. Сутектік және иондық комплекстердің айырмашылығы неде?
3. Сtereoокомплекс дегеніміз не?
4. Сtereoокомплекс қалай тұрақтылыққа қол жеткізеді?
5. Интерполимерлік комплекстердің қолдану салаларын атаңыз.
6. Кристалдық және аморфтық интерполимерлік комплекстер арасындағы айырмашылық қандай?
7. Сtereoокомплекс мысалдарын келтіріңіз.

8. Физикалық және химиялық байланыстардың рөлі қандай?

Қолданылған әдебиеттер тізімі:

№	Авторы	Название статьи	Журнал, год, том (выпуск)	DOI / ссылка
1	Im, S.H.; Im, D.H.; Park, S.J.; Chung, J.J.; Jung, Y.; Kim, S.H.	<i>Stereocomplex Polylactide Molecules, for Drug Delivery and Biomedical Applications: A Review</i>	2021, 26 (10): 2846 .	https://doi.org/10.3390/molecules26102846 MDPI
2	Luo, F.; et al.	<i>Recent Progress in Enhancing Poly(Lactic Acid) Stereocomplex Formation</i>	<i>Frontiers in Chemistry</i> , 2020, 8: 688.	https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00688 Frontiers
3	Swift, T.; Seaton, C.C.; Rimmer, S.	<i>Poly(acrylic acid) interpolymer complexes</i>	<i>Soft Matter</i> , 2017, 13: 8736-874 4.	https://doi.org/10.1039/C7SM01787A pubs.rsc.org
4	Wei, D.Y.; Chen, N.; Yin, Z.W.; Li, Y.-B.; Zheng, G.-F.; Bian, J.-J.; Pan, H.-W.; Guo-Qiang W .; He, L.-T.; Zhao, Y.; Zhang, H.-L.	<i>Crystallization Properties, Chinese Heat Resistance, and Journal of Hydrolytic Resistance of Polymer Poly(L-lactide)/Poly(D-la ctide) Blend Enhanced by In situ Formation of Stereocomplex Polylactide 4.</i>	<i>Journal of Polymer Science</i> , 2025, 43: 1549-156 4.	https://doi.org/10.1007/s10118-025-3385-8 SpringerLink
5	Keldibekova, R.; et al.	<i>Interpolymer Complexes Based on Cellulose Ethers: Application</i>	(Open Access), 2023.	PMC: PMC10422396 PMC
6	Bekturov, E. A.; Bimendina, L. A.	<i>Interpolymer Complexes</i>	<i>Advances in Polymer Science</i> , 2005, v.41: pp 99-1 47.	