

6-дәріс. ИНТЕРПОЛИМЕРЛІК РЕАКЦИЯЛАРДАҒЫ ДАҒДАРЫСТЫҚ ҚҰБЫЛЫСТАР

1. Дәрістің мақсаты

- Интерполимерлік жүйелердегі дағдарыстық құбылыстардың табиғатын толық түсіндіру;
- Полимерлердің өзара әрекеттесуі кезінде жүйеде пайда болатын кенет фазалық өзгерістерді сипаттау;
- Дағдарыстық құбылыстардың термодинамикалық, физикалық және химиялық себептерін талдау;
- Оларды бақылау және қолдану жолдарын көрсету.

Түсініктеме:

Дағдарыстық құбылыстар — бұл полимер жүйелерінде кенет пайда болатын, жиі күтпеген физикалық өзгерістер. Мысалы, ерітінді кенеттен тұтқырлығы жоғары гельге айналуы немесе коацерват түзілуі мүмкін. Оларды дұрыс түсіну полимерлік материалдардың қасиеттерін жобалауда маңызды.

2. Күтілетін нәтиже

Білім алушылар:

1. Дағдарыстық құбылыстардың табиғатын сипаттай алады;
2. Интерполимерлік реакциялардың механизмін түсінеді;
3. Комплекс түзілу мен фазалық бөліну арасындағы айырмашылықты ажырата алады;
4. Дағдарыстық құбылыстардың практикалық маңызын түсіндіреді (гидрогельдер, мембраналар, биоматериалдар).

Түсініктеме:

Дағдарыстық құбылыстар әрдайым зиян емес — олар кейде гель немесе мембрана сияқты пайдалы құрылымдардың түзілуіне мүмкіндік береді.

3. Негізгі түсініктер

Интерполимерлік реакциялар — бірнеше полимерлердің өзара әрекеттесуі нәтижесінде жаңа құрылымдардың түзілуі:

- **Физикалық:** сутектік байланыс, иондық өзара әрекеттесу;
- **Химиялық:** эфир немесе амид байланысы түзілуі.

Дағдарыстық құбылыстар — бұл процесс кезінде жүйенің кенет өзгеретін жағдайлары, мысалы:

- Фазалық бөліну (coacervation);
- Гель түзілу;
- Тұнба түзілу;
- Тұтқырлықтың кенет өзгеруі.

Түсініктеме:

Бұл құбылыстар жүйенің термодинамикалық тепе-теңдігін іздеуімен байланысты. Полимерлердің бір-бірімен әрекеттесу нәтижесінде жүйе кенеттен жаңа күйге өтеді.

4. Дағдарыстық құбылыстардың себептері

1. **Полимерлердің функционалды топтарының үйлесімсіздігі**
 - Донор мен акцептор топтарының саны немесе орналасуы сәйкес келмесе, комплекс тұрақсыз болады.
2. **Термодинамикалық факторлар**
 - Гиббс энергиясы $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$;
 - $\Delta G \approx 0$ кезінде жүйе тұрақсыз, дағдарыс пайда болады.
3. **Физикалық параметрлердің өзгеруі**
 - рН, температура, иондық күш, еріткіштің полярлығы кенет фазалық бөлінуді немесе гель түзілуін тудыруы мүмкін.
4. **Молекулярлық құрылымның ерекшелігі**
 - Ұзын немесе тармақталған полимерлер дұрыс орналаспаса, желілік немесе торлы құрылым тұрақсыз болады.

Түсініктеме:

Дағдарыстық құбылыстар әрдайым химиялық реакциямен байланысты болмауы мүмкін — көбінесе физикалық факторлардың өзара әсерінен пайда болады.

5. Дағдарыстық құбылыстардың түрлері

Түрі	Сипаттамасы	Мысал	Түсініктеме
Фазалық бөліну	Ерітінді кенет фазаға бөлінеді	екі ПЭГ–ПАК жүйесінде коацерват түзілуі	Полимерлер әр фазада жеке орналасады
Гель түзілу	Торлы желінің кенет пайда болуы	РАА/РЕG гидрогелі	Ерітінді қатты гелге айналады
Осадок түзілу	Полимерден қатты бөлшектер түзілуі	Полиэлектролиттік комплекс	Комплекс ерітіндіде ерімейді
Тұтқырлық дағдарысы	Ерітінді тұтқырлығы кенет өседі немесе төмендейді	ПЭГ–ПАК ерітіндісі температураға сезімтал	Жүйе кенет жаңа құрылымға өтеді

Түсініктеме:

Бұл өзгерістер лабораторияда немесе өндірісте бақылауға алынуы тиіс, себебі кенет осадок немесе гель жұмысқа кедергі келтіруі мүмкін.

6. Механизм

Интерполимерлік реакциялардағы дағдарыстық құбылыстар бірнеше кезеңнен өтеді. Бұл кезеңдер жүйенің физикалық-химиялық жағдайымен және молекулааралық өзара әрекеттесумен байланысты.

1 Бастапқы кезең (Initial stage)

Сипаттама:

- Полимерлер ерітіндіде еркін таралған, бір-бірімен маңызды өзара әрекеттесу жоқ;

- Сутектік немесе иондық байланыстар минималды;
- Ерітінді **омогенді**, тұтқырлығы салыстырмалы түрде төмен.

Физикалық түсінік:

- Молекулалар еріткіш молекулалары арқылы қозғалады;
- Макромолекулалар бір-бірімен кездейсоқ соқтығысады;
- Интермолекулярлық тартылыс күштері әлсіз, жүйе термодинамикалық тұрақсыз емес.

Мысал:

ПЭГ және ПАК-тың судағы ерітіндісі бастапқыда толық ериді, әр молекула жеке «жүзеді».

2 Дағдарыс кезеңі (Crisis stage)

Сипаттама:

- $\Delta G \approx 0$, яғни **Гиббс энергиясы өте аз**, жүйе стационарлық емес;
- Полимерлер арасындағы **сутектік, иондық және ван-дер-Ваальс өзара әрекеттесулері** бәсекелеседі;
- Полимерлер кенеттен жақындап, өзара әрекеттесуді күшейтеді.

Физикалық түсінік:

- Ерітіндіде кенет **фазалық бөліну** немесе **коацервация** басталады;
- Тұтқырлық күрт өзгереді: кейде өседі (гель түзілу), кейде төмендейді (фазалық бөліну нәтижесінде еріткіш бөлек фазада қалады);
- Жүйе тұрақсыз, «дағдарыс» жағдайында болады.

Молекулааралық деңгейде:

- РАА карбоксильдік топтары ($-\text{COOH}$) сутектік байланыс арқылы PEG эфирлік топтарымен ($-\text{O}-$) байланысады;
- Кейбір полимерлер желілік желі түзіп, кейбірі еріткіш фазасында қалады;
- Бұл кезеңді «переходное состояние» деп те атайды.

3 Тұрақты кешен / гель кезеңі (Stable complex / gel stage)

Сипаттама:

- Жүйе жаңа **термодинамикалық тепе-теңдікке** жетеді;
- Полимерлер бір-бірімен тұрақты **макромолекулярлық желі** немесе **коацерват фазасын** қалыптастырады;
- Ерітіндіде кенет өзгерістер тоқтайды, қасиеттер тұрақтанады.

Физикалық түсінік:

- Торлы құрылым немесе гель пайда болады;
- Ерітінді тұтқырлығы тұрақталады;
- Комплекс қайтадан еріткішке диссоциацияланбайды (егер физикалық сутектік байланыстар болса — кері процесс мүмкін).

Молекулааралық деңгейде:

- Сутектік және иондық байланыстар тұрақтанады;
- Полимер тізбектері өзара тұрақты позицияға орналастырылады;
- Торлы желі немесе коацерват фазасы **макроскопиялық тұрақтылыққа** ие болады.

Қорытынды түсініктеме

- **Бастапқы кезең:** молекулалар еркін, өзара әрекет жоқ;
- **Дағдарыс кезеңі:** молекулааралық байланыстар кенет күшейеді, жүйе уақытша тұрақсыз;
- **Тұрақты кешен:** жаңа термодинамикалық тепе-теңдік орнап, гель немесе коацерват фазасы түзіледі.

Мысал

ретінде:

ПЭГ–ПАК гидрогелі ерітіндіде еркін таралған кезде бастапқы кезең; концентрация немесе рН өзгергенде — дағдарыс кезеңі (фазалық бөліну, тұтқырлық өсу); соңында торлы гель пайда болады — тұрақты кешен.

7. Дағдарыстық құбылыстарға әсер ететін факторлар

- **Полимер концентрациясы:** жоғары концентрация — дағдарыстың ерте пайда болуы;
- **Молекулалық салмақ:** үлкен M_w полимерлер — күрделі желілік құрылым, тұрақсыздыққа бейім;
- **рН және иондық күш:** электростатикалық тартылыстар тұрақтылығын өзгерте алады;
- **Температура:** жоғары температура — сутектік байланыстарды әлсіретеді, фазалық бөліну мүмкін.

Түсініктеме:

Зерттеушілер бұл факторларды реттеп, дағдарыстық құбылыстарды басқару арқылы қажетті гидрогель немесе мембрана қасиеттерін алады.

8. Интерполимерлік жүйелердегі дағдарыс және қолдану салалары

1. Фармацевтика

- рН-чувствительные гидрогельдер;
- Дәрі тасымалдау жүйелері;
- Мукоадгезивті пленкалар.

2. Материалтану

- Сенсорлық және интеллектуалды материалдар;
- Мембраналар;
- Торлы полимерлі желілер.

3. Биотехнология

- Биосәйкестілігі бар желілер;
- Ферменттерді иммобилизациялау.

4. Экология

- Полимерлі сорбенттер арқылы ластағыштарды сіңіру;
- Коацервациялық фазалар арқылы суды тазарту.

Түсініктеме:

Дағдарыстық құбылыстарды дұрыс пайдалану полимерлік гидрогельдер мен мембраналарды жобалауда тиімді.

9. Қорытынды

- Интерполимерлік реакциялар кезінде дағдарыстық құбылыстар — табиғи және алдын ала болжамды кезең;
- Фазалық бөліну, гель түзілу, осадок немесе тұтқырлық өзгерісі жүйенің термодинамикалық тепе-теңдігіне тәуелді;
- Дағдарыстық құбылыстардың зерттелуі және басқарылуы биоматериалдар мен фармацевтикалық жүйелерді жасау үшін маңызды.

10. Өзін-өзі тексеру сұрақтары

1. Дағдарыстық құбылыстар дегеніміз не?
2. Фазалық бөліну мен гель түзілу арасындағы айырмашылық қандай?
3. Интерполимерлік жүйелерде дағдарыс пайда болуына қандай факторлар әсер етеді?
4. ПЭГ–ПАК жүйесінде қандай дағдарыстық құбылыстар байқалады?
5. Тұтқырлық дағдарысы дегеніміз не және ол қалай байқалады?
6. Дағдарыстық құбылыстардың фармацевтикада қолданылуын сипаттаңыз.
7. Молекулярлық салмақтың әсері қандай?
8. Температураның әсері қандай?
9. Коацервация және осадок түзілуі қандай құбылыстардың мысалы?
10. Дағдарыстық құбылыстарды бақылаудың практикалық маңызы қандай?

11. Қолданылған әдебиеттер

1. Khutoryanskiy, V. V. *Interpolymer Complexes and Phase Behavior*. Progress in Polymer Science, 2022, 132, 101682.
2. Nekrasova, N. et al. *Hydrogen-Bonded Interpolymer Complexes: Crisis Phenomena*. Polymers, 2023, 15(12), 2658.
3. Zhou, Q., Huang, J. *Formation and Dynamics of PAA/PEG Complexes*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2024, 225, 2401131.
4. Radeva, T. *Polymer Complexes and Interpolymer Interactions*. CRC Press, 2023.