әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті
Химия және химиялық технология факультеті
Органикалық заттар , табиғи қоспалар мен полимерлер химиясы және технологиясы кафедрасы

«Биотехнология және биоинженериядағы полимерлер» пәні бойынша

9 дәріс. Нанокұрылымды полимерлік материалдар және нанокомпозиттер

PhD, қауымд.проф. Махаева Данэля Нурлановна

Дәрістің мақсаты, міндеттері және жоспары

Дәрістің мақсаты

Наноқұрылымды полимерлік материалдар мен нанокомпозиттердің негізгі түрлерін, құрылымдық ерекшеліктерін, жіктелуін, полимерлік нанобөлшектерді алу әдістерін және олардың қолданылу бағыттарын түсіндіру.

Дәрістің жоспары

Нанокөлемді объектілер және полимерлік нанобөлшектер.

Наноқұрылымдардың өлшемдік, құрамдық және фазалық жіктелуі.

Нанокомпозиттердің морфологиясы және биологиялық наноқұрылымдар.

Полимерлік нанобөлшектерді алудың химиялық әдістері.

Дайын полимерлерден нанобөлшек алудың физикалық әдістері.

Полимерлік нанобөлшектердің қолданылу салалары.

Міндеттері

Наноқұрылымдардың өлшемі мен морфологиясын сипаттау; алу әдістерінің механизмдерін салыстыру; наноматериалдардың қолданылу мүмкіндіктерін түсіндіру.

Нанокөлемді объектілер: өлшемдік диапазон

Наноматериалдарды сипаттауда бөлшектің өлшемі маңызды параметр болып табылады. Бастапқы дәрісте келесі өлшемдік мысалдар берілген:

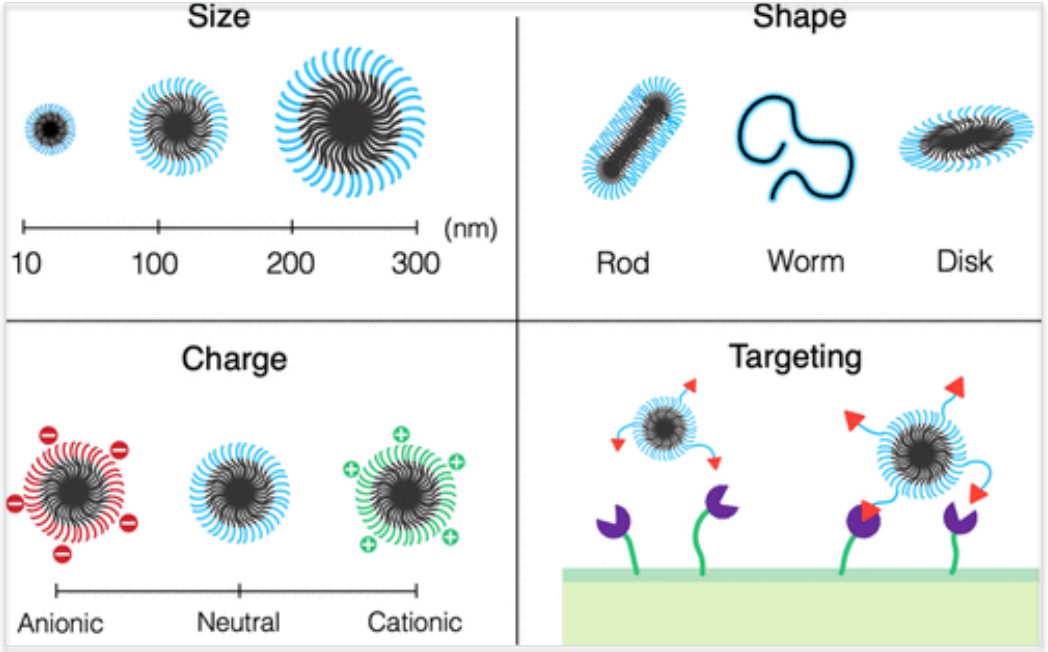
Объект	Шамамен өлшемі	Сипаттама
Нанобөлшек	1–100 нм	Нанодиапазондағы бөлшек.
Кластер	≈1 нм	Атомдар немесе молекулалар тобы.
Молекула	≈0,5 нм	Молекулалық өлшемдегі объект.
Коллоидтық бөлшек	3–100 нм	Дисперстік жүйедегі бөлшек.
Вирус	≈100 нм	Биологиялық нанокөлемді объект.

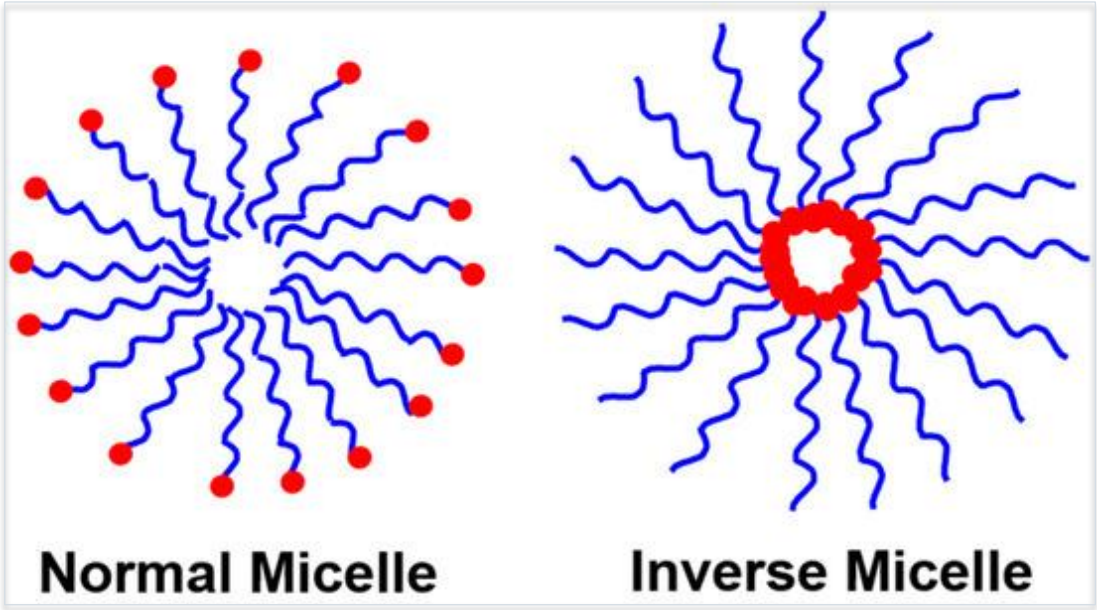
Күнделікті объектілермен салыстыру

Адам шашы: 10–15 мкм; қан жасушасы: 5–10 мкм; бактерия: ≈1 мкм; түтін бөлшектері: 10 нм–1 мкм; көміртек атомы: 0,142 нм.

Полимерлік нанобөлшектер және өздігінен жиналу

Полимерлік нанобөлшектер (ПНБ) — бастапқы дәрісте өлшемі 1–1000 нм аралығындағы полимерлік құрылымдар ретінде сипатталған. Олар полимерлердің немесе беттік-активті затпен модификацияланған полимерлердің өздігінен жиналуы нәтижесінде түзілуі мүмкін.

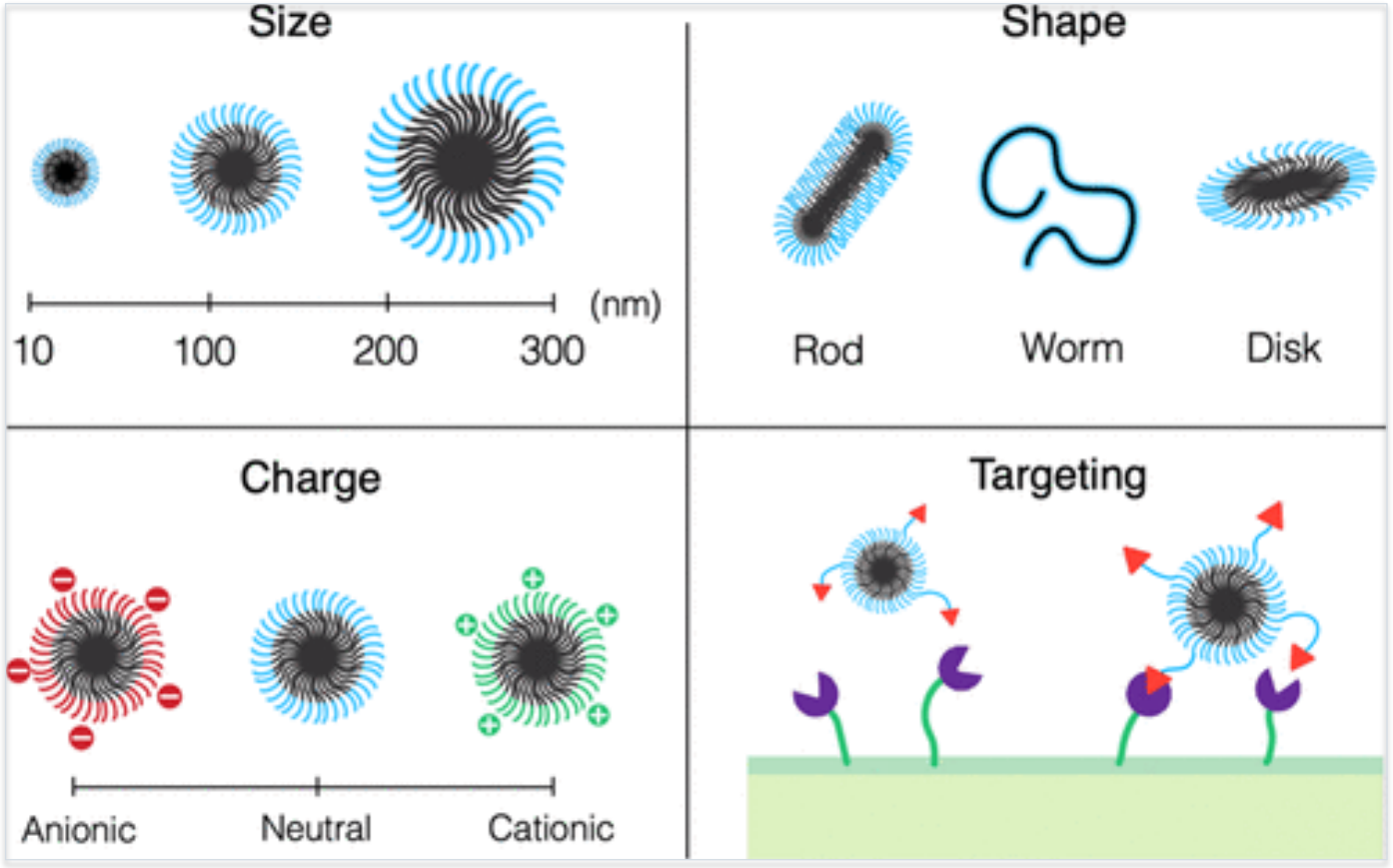




Критикалық мицелла концентрациясы (КМК) және мицелла түрлері

КМК — өздігінен жиналу байқалатын концентрация. Қалыпты мицеллада гидрофобты өзек пен гидрофильді қабықша, ал кері мицеллада гидрофильді өзек пен гидрофобты қабықша түзіледі.

Полимерлік нанобөлшектердің пішіні, заряды және нысаналануы



Пішіндері

Сфералық, таяқша тәрізді, түтікше, ирек және диск тәрізді құрылымдар.

Беттік заряд

Аниондық, бейтарап және катиондық нанобөлшектер.

Нысаналау

Беттік топтар немесе лиганттар арқылы белгілі бір жасушаға/нысанаға бағыттау мүмкіндігі.

Наноқұрылымдардың өлшемі мен геометриясына қарай жіктелуі

Өлшемдік түрі	Наноқұрылым	Бастапқы дәрістегі сипаттамалар
0D	Кванттық нүктелер	Үш өлшемі де нанодиапазонда шектелген.
1D	Наножіптер, нановолокналар	Екі өлшемі нанодиапазонда, бір бағытта ұзын.
2D	Наноқабаттар, жұқа қабаттар	Қалыңдығы нанодиапазонда; беткі өлшемдері үлкен.
3D	Нанокристалдар, нанокластерлер	Көлемді наноқұрылымды жүйелер.
Кеуекті	Нанотүтіктер және кеуекті құрылымдар	Кеуектер мен ішкі беттері арқылы сипатталады.

Жіктеуде наноқұрылымның геометриялық өлшемдері және оның ішкі кеуекті құрылысы ескеріледі.

Наноматериалдарды құрамы мен фазалық күйіне қарай жіктеу

Бейорганикалық

Керамикалар, металдар және қорытпалар.

Органикалық

Полимерлі және биологиялық наноқұрылымдар.

Органо-бейорганикалық

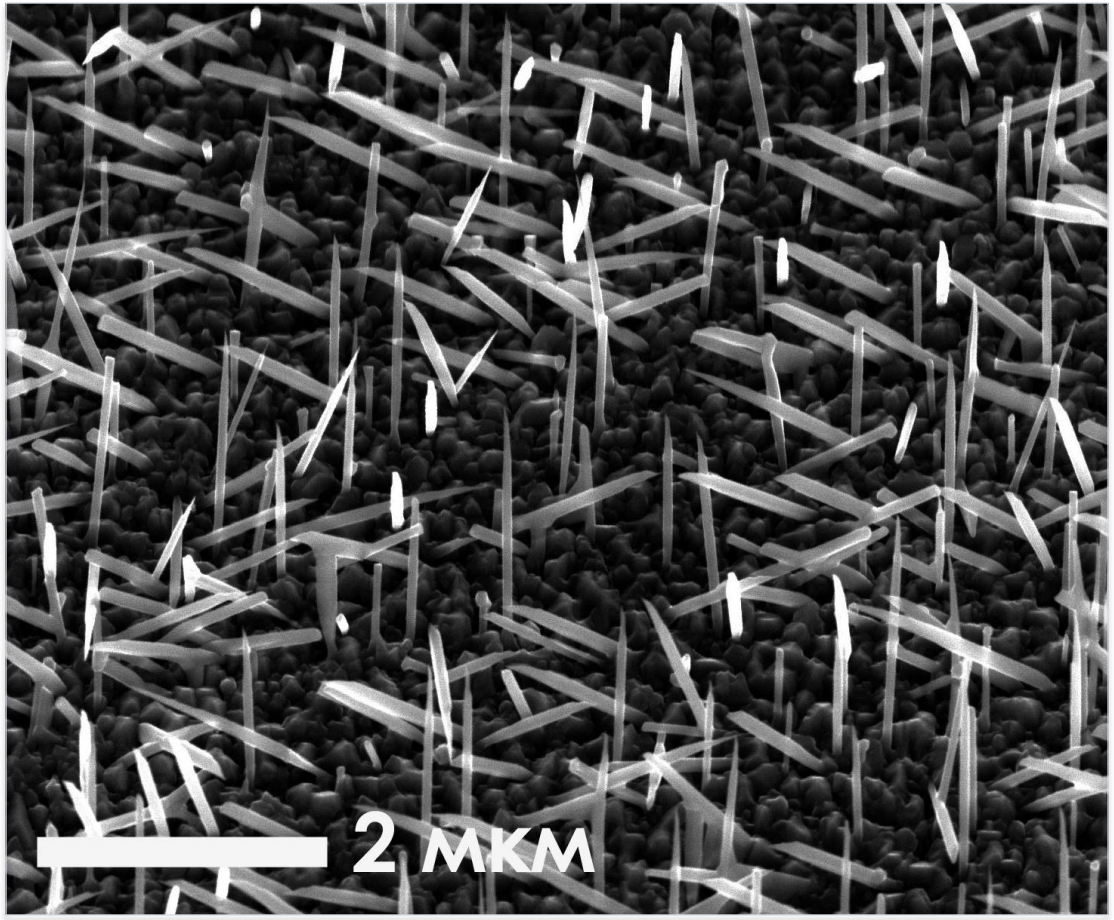
Металл-органикалық және металл-полимерлі жүйелер.

Фазалық күйі бойынша

Түрі	Құрылымдары	Мысал/ерекшелігі
Бір фазалы	Нанокристаллиттер; наноөлшемді ақаулары бар кристалдар; аралшықты жұқа қабаттар.	Дәндер шекарасымен бөлінген кристалдық жүйелер.
Екі фазалы біркомпонентті	Аморфты-кристалдық материалдар; микродоменді сополимерлер.	Құрылым ішінде екі түрлі фазалық аймақ бар.

Екі немесе одан да көп компоненттен тұратын наноқұрылымды материалдар нанокомпозиттер деп аталады.

Нанокомпозиттердің морфологиялық құрылымдары



Фазалардың бөлек орналасуы

Полимер фазасы мен нанобөлшектер фазасы бір-бірінен айқын бөлінген күйде болады.

Интеркаляцияланған құрылым

Полимер тізбектері нанобөлшектер қабаттарының арасына енеді.

Эксфолиацияланған құрылым

Нанобөлшектер полимер матрицасында қабат-қабат бөлініп, толық диспергирленген күйде таралады.

Биологиялық және супрамолекулалық наноқұрылымдар

Органикалық молекулалардың күрделі иерархиялық құрылымдарға ұйымдасуы материалтану үшін маңызды. Биологиялық наноқұрылымдар молекулалық немесе супрамолекулалық деңгейде қалыптасады.

Молекулалық наноқұрылымдар

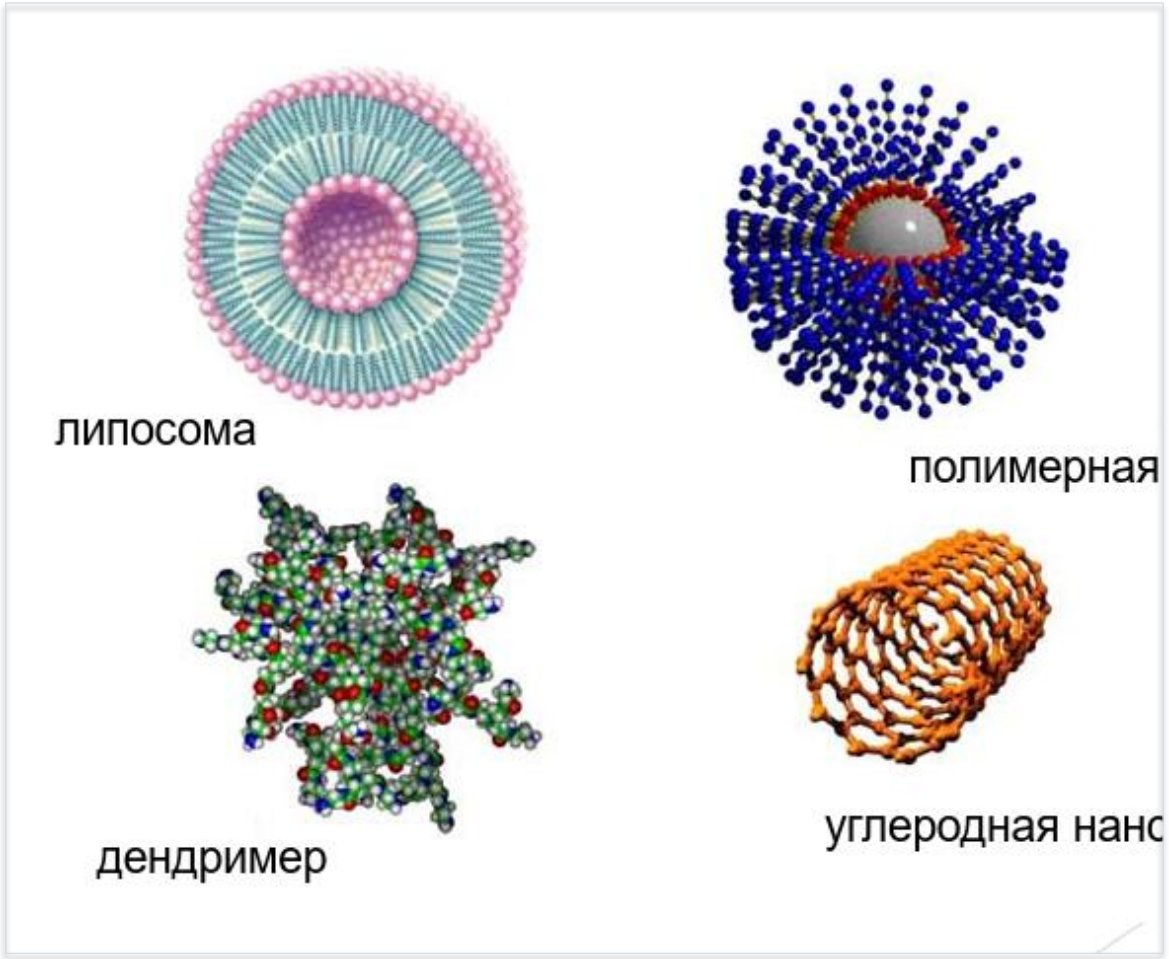
• Құрылымдық блоктары ретінде мономерлер, олигомерлер немесе полимерлер қатысады.
• Молекулалық тізбектер мен макромолекулалардың белгілі кеңістіктік ұйымдасуы байқалады.

Супрамолекулалық наноқұрылымдар

• Молекулалардың өзара әрекеттесуі нәтижесінде түзіледі.
• Сутектік байланыстар, Ван-дер-Ваальс күштері және басқа әлсіз әрекеттесулер қатысады.
• Өздігінен жиналу (self-assembly) маңызды рөл атқарады.

Молекулалық өзара әрекеттесулерді бақылау арқылы қажетті қасиеттері бар наноқұрылымдарды бағыттап құрастыруға болады.

Нанoқұрылымдардың модельдері мен мысалдары



Полимерлік наноқұрылым

Полимер тізбектері мен функционалдық топтардың кеңістікте ұйымдасуы нәтижесінде әртүрлі наноморфологиялар түзіледі.

Көміртекті нанотүтікше

Көміртек атомдарының түтік тәрізді құрылымға ұйымдасуы; нанокомпозиттерде функционалдық компонент ретінде қарастырылады.

Полимерлік нанобөлшектерді алу: негізгі бағыттар

ПНБ алу әдісі бөлшек өлшемін, морфологиясын, құрамын және тұрақтылығын басқаруда маңызды. Бастапқы дәріс екі негізгі бағытты бөліп көрсетеді:

Химиялық әдістер

Мономерлерден басталады.

Полимерлену реакциялары арқылы нанобөлшектер түзіледі; эмульсиялық, мини-/микроэмульсиялық, интерфейстік және радикалдық тәсілдер осы топқа жатады.

Физикалық әдістер

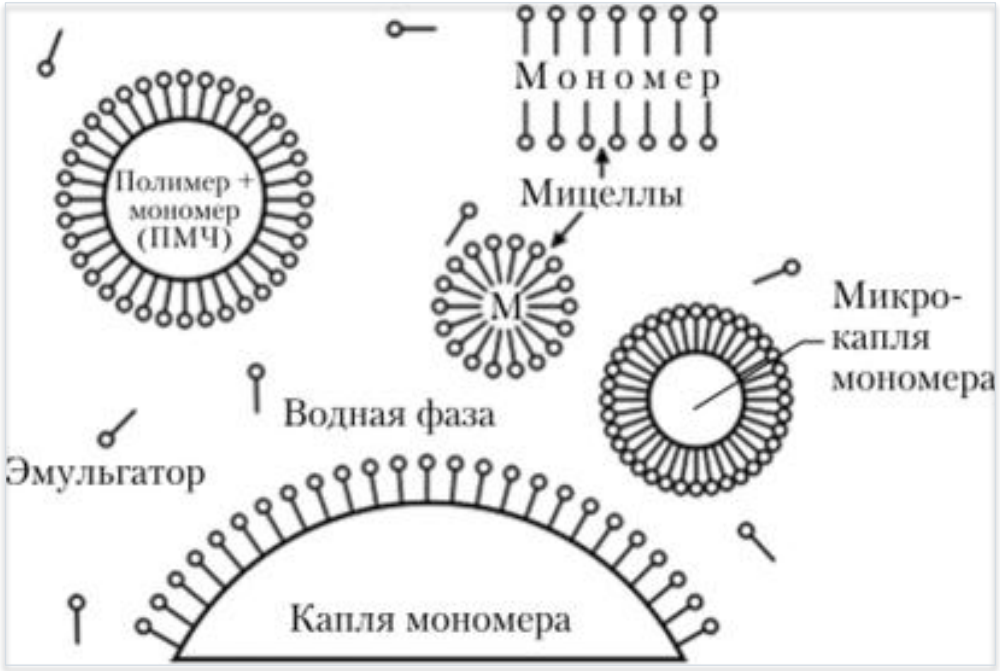
Дайын полимерді бастапқы зат ретінде пайдаланады.

Полимердің химиялық құрамын өзгертпей, еріткішті буландыру, диализдеу, спрей-кептіру және еріткіш диффузиясы сияқты процестерге сүйенеді.

Құрамы мен құрылымы реттелген полимерлерді қолдану дәрілік заттарды жеткізуге арналған бөлшектердің қасиеттерін басқаруға мүмкіндік береді.

Дәстүрлі эмульсиялық полимерлену

Дәстүрлі эмульсиялық полимерленуде мономер бастапқы зат ретінде қолданылады. Процестің маңызды шарты — мономердің эмульсиялық жүйеде таралуы және БАЗ көмегімен тұрақтануы.



Жүйе құрамы

БАЗ (эмульгатор), суда еритін инициатор және суда нашар еритін мономер.

Процестің жүруі

Мономер дисперсиялық ортада тамшылар түзеді; инициатор радикалдар түзеп, мономердің тізбекті полимерленуін бастайды.

Сулы жүйеде дисперстік орта ретінде су қолданылады; БАЗ тамшылар мен түзілген бөлшектердің тұрақтануына ықпал етеді.

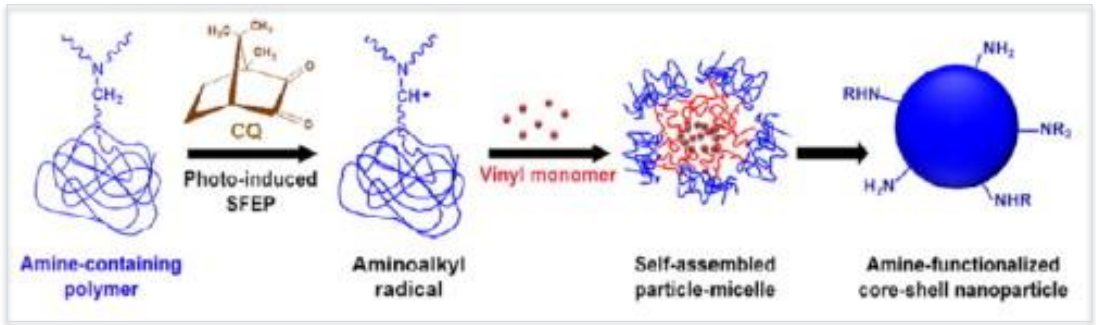
БАЗ қолданбайтын эмульсиялық полимерлену

БАЗ қолданудың шектеулері

• БАЗ-ды соңғы өнімнен жою қосымша уақыт пен шығынды қажет етеді.
• БАЗ қолданылатын процестерде энергия шығыны мен экологиялық мәселелер туындауы мүмкін.

БАЗ-сыз жүйенің құрамы

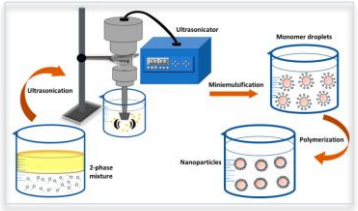
• Суда еритін инициатор.
• Мономерлер.
• Деионданған су.
ПНБ тұрақтылығын арттыру үшін иондық комономерлер немесе ионданатын инициаторлар пайдаланылуы мүмкін.



Миниэмульсиялық және микроэмульсиялық полимерлену

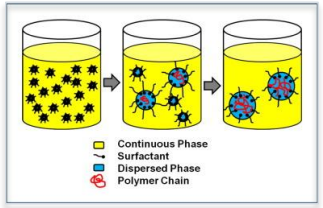
Миниэмульсиялық полимерлену

• Тұрақты мономер нанотамшыларының өлшемі шамамен 50–500 нм.
• Органикалық фаза: инициатор және мономер; сулы фаза: су және БАЗ.
• Алдымен кәдімгі эмульсия түзіліп, кейін жоғары энергиялы механикалық әсермен нанотамшыларға дейін диспергирленеді.
• Ультрадыбыстық диспергатор қолданылуы мүмкін.



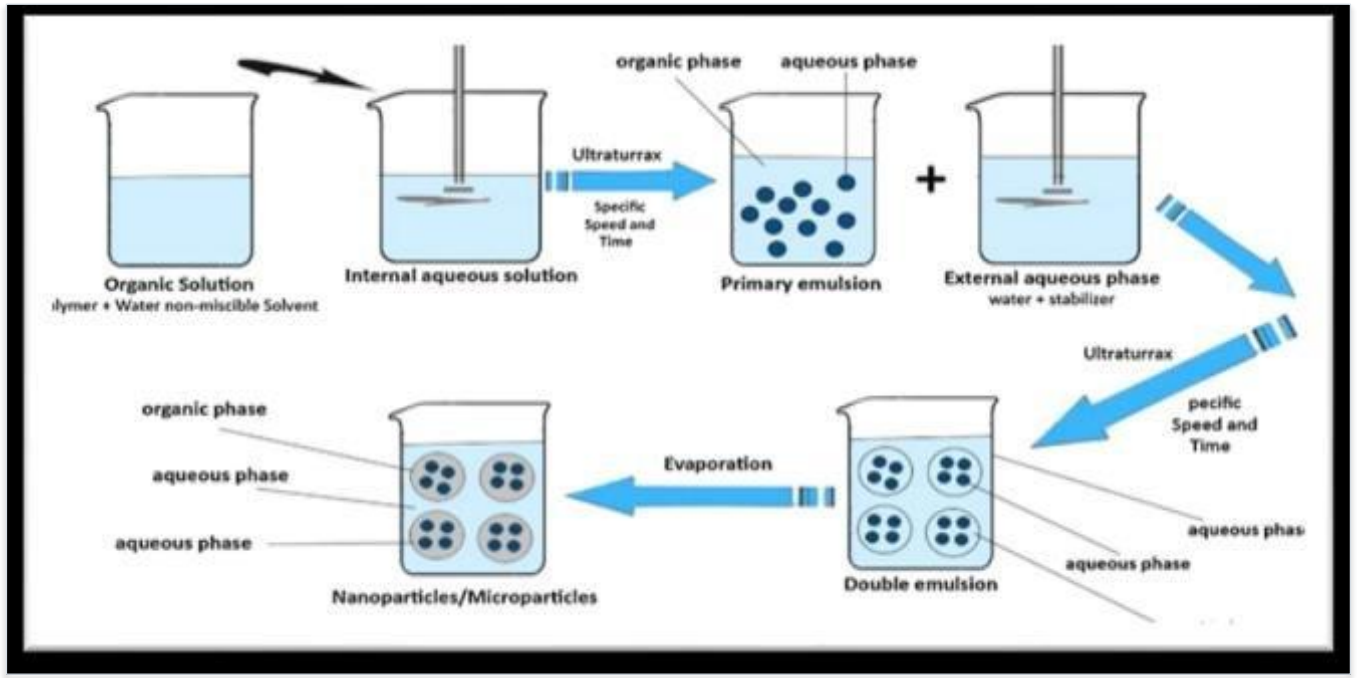
Микроэмульсиялық полимерлену

• Термодинамикалық тұрақты микроэмульсияға суда еритін инициатор қосылады.
• Май және су фазалары жоғары энергия жұмсамай микроэмульсия түзе алады.
• Интерфейстік керілуді өте төмендету үшін БАЗ мөлшері көп қажет.
• Бөлшектер БАЗ қабықшасымен қоршалуы мүмкін; бастапқы материалда өлшемі 5–50 нм деп берілген.



Интерфейстік полимерлену

Интерфейстік полимерленуде екі реактивті зат немесе мономер бір-бірімен араласпайтын екі сұйық фазада таратылады. Реакция фазалар арасындағы интерфейстік шекарада жүреді.



Фазалардың рөлі

Бір фаза дисперсті, екіншісі дисперсиялық орта болады. Реактивтер интерфейске қарай диффузияланады.

Нәтижесі

Түзілген ПНБ сулы фазада латекстік дисперсия түрінде тұрақтануы мүмкін.

Радикалдық полимерлену және бақыланатын әдістер

Радикалдық полимерлену полимерлік нанобөлшектерді алуға және олардың құрылымдық параметрлерін реттеуге мүмкіндік береді. Бастапқы дәрісте үш бақыланатын тәсіл көрсетілген:

NMP

Nitroxide-Mediated Polymerization.

Нитроксид типті тұрақты радикалдар арқылы тізбектің белсенді және уақытша бейбелсенді күйлері реттеледі.

ATRP

Atom Transfer Radical Polymerization.

Атом тасымалдау тепе-теңдігі арқылы тізбектің өсуін бақылау.

RAFT

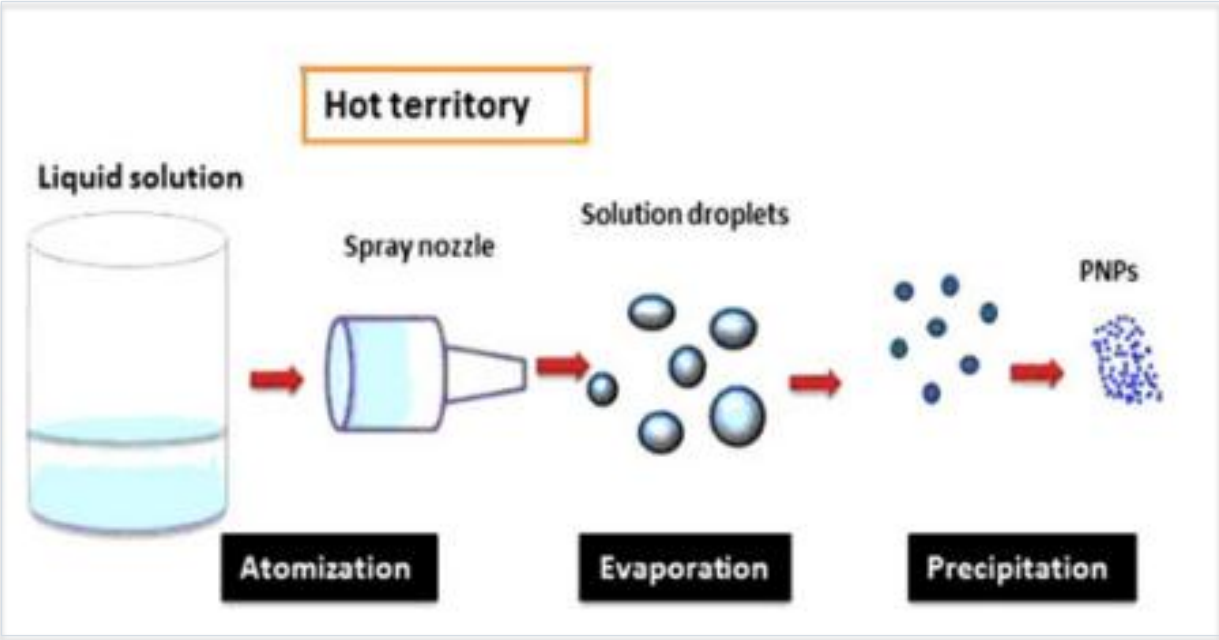
Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer.

Қайтымды қосылу-фрагментация арқылы тізбек берілуін бақылау.

Бұл әдістер бөлшек өлшемі мен оның таралуын, полимер архитектурасын және функционалдық топтарды басқаруға мүмкіндік береді; дәрілік заттарды жеткізуде мұндай бақылау маңызды.

Спрей-кептіру (Spray Drying) әдісі

Спрей-кептіру — полимер ерітіндісін ұсақ тамшыларға атомизациялап, еріткішті жылдам буландыру арқылы нанобөлшектер немесе наноқұрылымды ұнтақтар алу тәсілі.



Кезеңдері

Ерітінді дайындау → атомизация → еріткіштің булануы → полимердің тұнбалануы және бөлшек түзілуі.

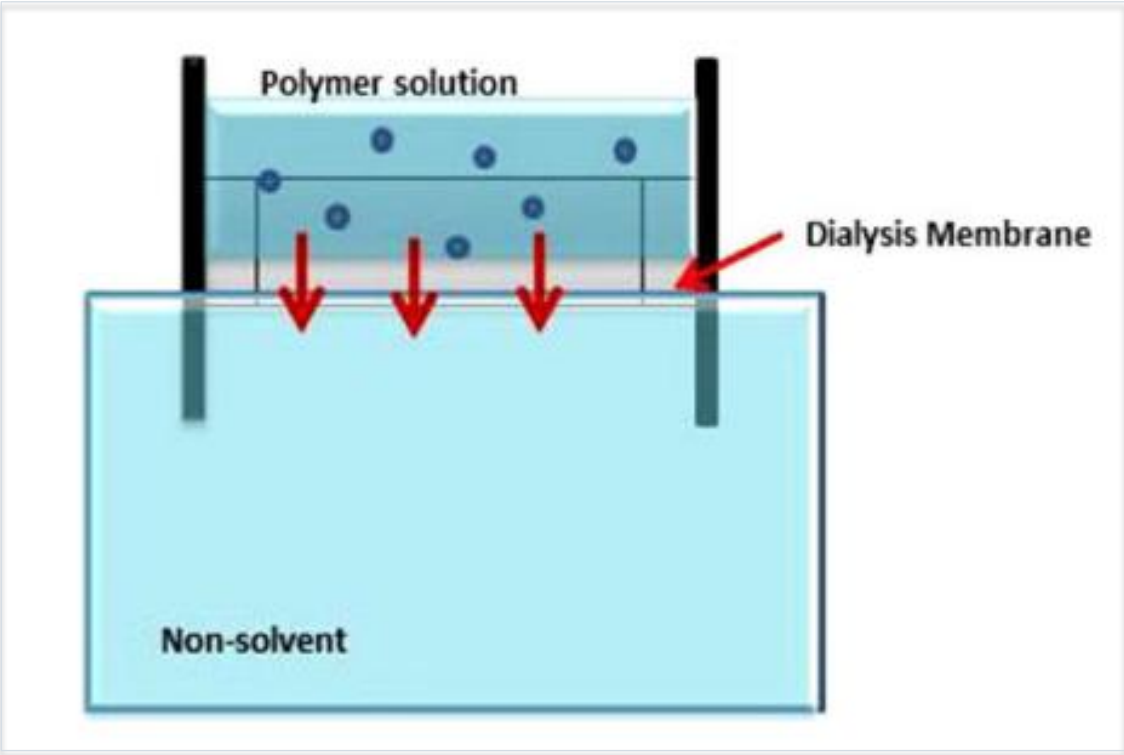
Ерекшелігі

Бір кезеңді өндірістік процесс; ұнтақ түріндегі материалдарды алуға ыңғайлы. Тамшыдан көбіне бір бөлшек түзіледі.

Бөлшек түзілуі тамшы ішіндегі полимер концентрациясына және еріткіштің булану жағдайына тәуелді.

Диализдеу әдісі

Диализдеу — БАЗ қолданбай нанобөлшектер алуға мүмкіндік беретін әдіс. Ол еріткіш алмасуы мен полимердің ерігіштігінің төмендеуіне негізделеді.



Процесс

Полимер органикалық еріткіште ерітіліп, молекулалық массаны шектейтін мембранаға (MWCO) орналастырылады.

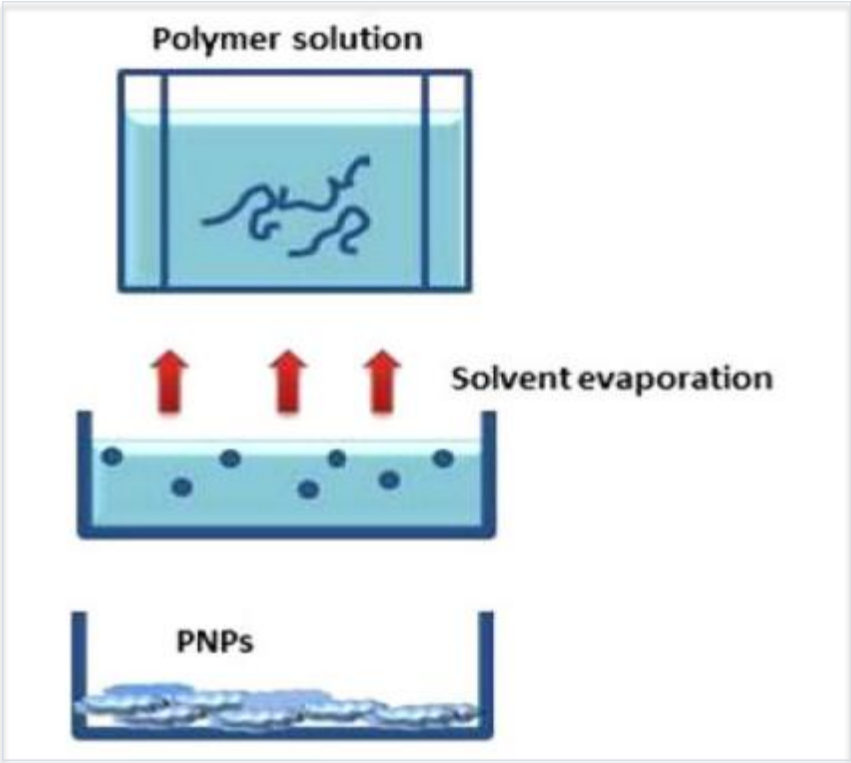
Нанобөлшектердің түзілуі

Органикалық еріткіш мембрана арқылы сыртқа диффузияланады; ерігіштік төмендеп, полимер агрегаттанып, нанобөлшектер дисперсиясы түзіледі.

Бөлшек морфологиясы мен өлшемі еріткіштің табиғатына тәуелді; бастапқы материалда PLGA нанобөлшектерінің мысалы келтірілген.

Еріткішті буландыру әдісі (Solvent Evaporation)

Бұл әдісте дайын полимер ұшпа органикалық еріткіште ерітіледі, эмульсия түзіледі, содан кейін еріткіш буланғанда полимер нанобөлшек түрінде тұнбаланады.



Процесті анықтайтын параметрлер

Араластыру жылдамдығы, гомогенизатор түрі, полимер концентрациясы және ультрадыбыстық өңдеудің қарқындылығы/ұзақтығы.

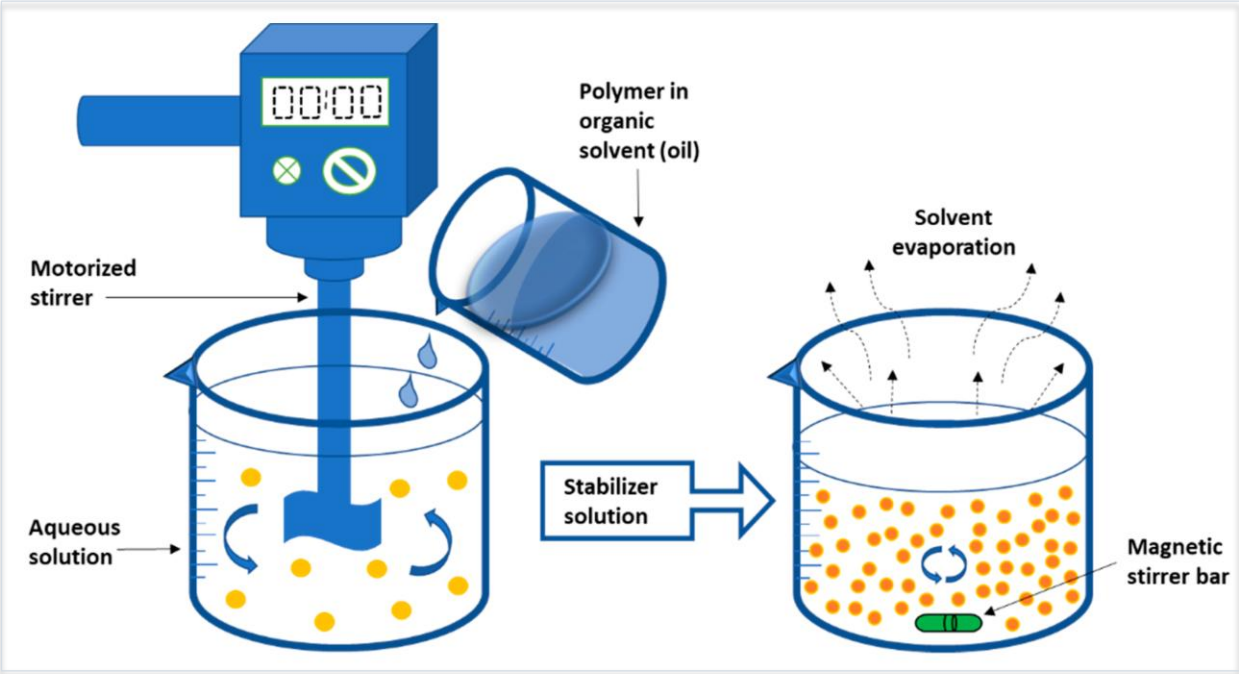
Бастапқы дәрістегі мысалдар

Eudragit E100 және кетопрофен негізіндегі орташа 150 нм нанобөлшектер; доксорубицин жүктелген PLGA нанобөлшектері.

Артықшылықтары: қарапайымдылық және БАЗ/тұрақтандырғышты қажет етпеуі; шектеулері: масштабтау және кейбір хлорланған еріткіштерді баяу буландыру.

Эмульсиялық еріткіш диффузиясы әдісі

Әдіс эмульсия түзу және еріткіштің сулы фазаға диффузиялану кезеңдерін біріктіреді. Еріткіштің орын ауыстыруы полимер ерігіштігін төмендетіп, нанобөлшектердің түзілуіне әкеледі.



Негізгі кезеңдері

Полимерді сумен байытылған органикалық еріткіште еріту → сулы фазаға эмульсиялау → еріткіштің сыртқы фазаға диффузиясы → полимердің агрегаттануы.

Артықшылықтары

Гомогенизатор қажет болмауы мүмкін; қарапайым және масштабтауға бейім; тар өлшемдік таралу мен жоғары шығым алуға мүмкіндік.

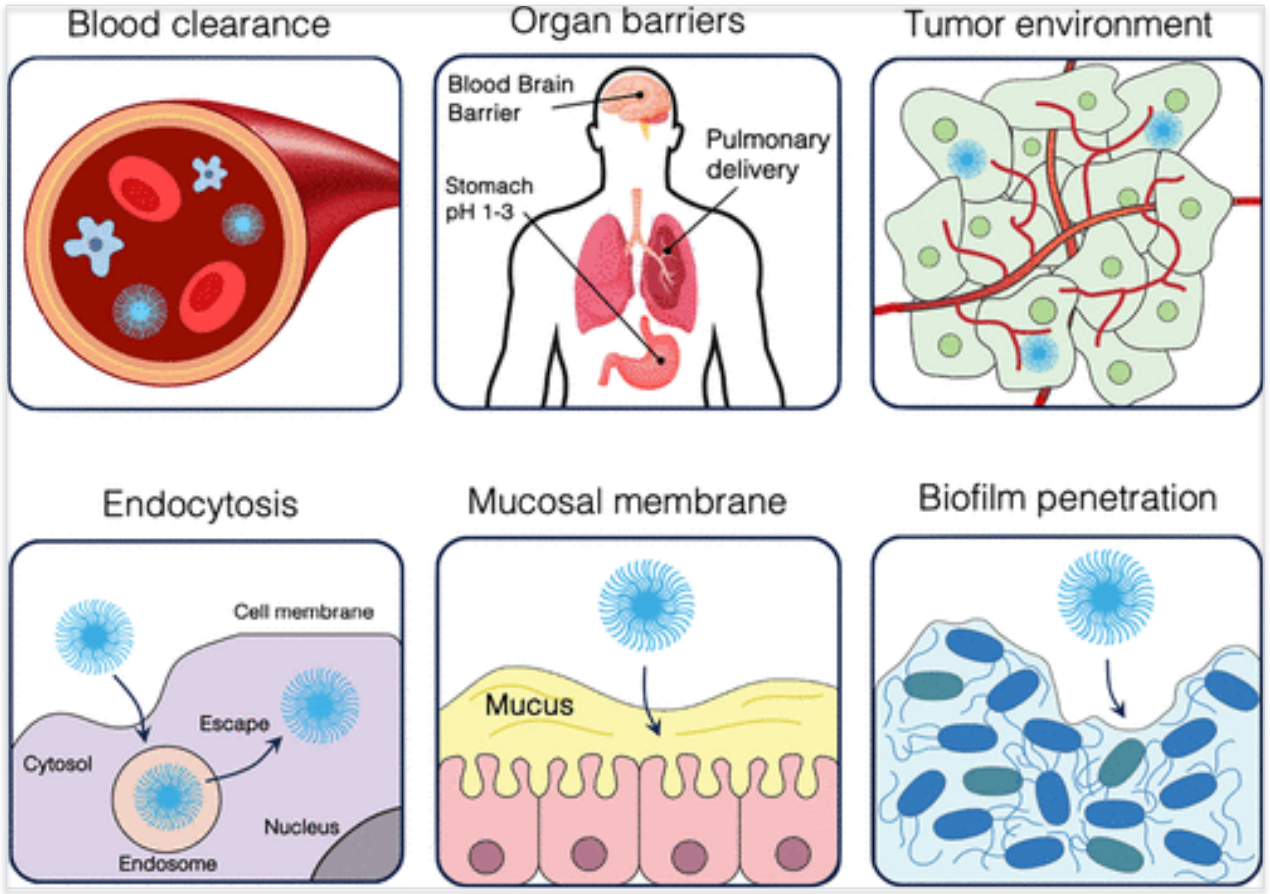
Кемшілігі: суспензиядан көп мөлшердегі суды бөлу қажет.

Полимерлік нанобөлшектерді алудың басқа физикалық тәсілдері

Әдіс	Қысқаша механизмі	Артықшылықтары мен шектеулері
Нанотұндыру (Nanoprecipitation)	Полимер ерітіндісін ерітпейтін ортаға енгізгенде өздігінен тұнбалану жүреді.	Қарапайым, масштабтауға ыңғайлы; полимер–еріткіш жүйесін дұрыс таңдау қажет.
Жылдам буландыру (Fast evaporation)	Органикалық еріткіш суға диффузияланып, тез буланады.	Жылдам және қарапайым; қайнау температурасы төмен еріткіш қажет.
Тұз арқылы тұндыру (Salting-out)	Тұз әсерінен фазалық бөліну жүріп, наносфералар түзіледі.	Термосезімтал заттар үшін қолданылуы мүмкін; көп сатылы жуу қажет.

Әдісті таңдау полимердің ерігіштігіне, қолданылатын еріткішке, дәрілік заттың тұрақтылығына және қажетті бөлшек өлшеміне тәуелді.

Полимерлік нанобөлшектердің қолданылу салалары



Дәрілік заттарды нысаналы жеткізу

Қан айналымы, мүшелік тосқауылдар, ісік микроортасы және жасушалық сіңірілу сияқты кезеңдерді ескеру.

Биологиялық тосқауылдардан өту

Эндоцитоз, шырышты мембрана және биоқабықша арқылы тасымалдану мәселелері.

Басқа технологиялық бағыттар

Фотовольтаикалық технологиялардың тиімділігін арттыру және нанокомпозиттік материалдар алу.

ПНБ қасиеттері синтез әдісіне тәуелді; жоғары меншікті бет ауданы интерфейстік әрекеттесулерді күшейтеді.

Қорытынды

Наноқұрылымды материалдардың қасиеттері бөлшек өлшеміне, пішініне, құрамына, фазалық күйіне және морфологиясына тәуелді.

Полимерлік нанобөлшектер өздігінен жиналу арқылы немесе мономерлерден полимерлену нәтижесінде түзілуі мүмкін.

Нанокомпозиттерде полимер мен нанобөлшек фазалары бөлек, интеркаляцияланған немесе эксфолиацияланған құрылым қалыптастырады.

Химиялық әдістерге эмульсиялық, мини-/микроэмульсиялық, интерфейстік және радикалдық полимерлену жатады.

Физикалық әдістер дайын полимерді қолданады: спрей-кептіру, диализдеу, еріткішті буландыру және эмульсиялық еріткіш диффузиясы.

Полимерлік нанобөлшектер дәрілік заттарды нысаналы жеткізуге, биологиялық тосқауылдардан өтуге және нанокомпозиттік материалдар жасауға қолданылуы мүмкін.

Бақылау сұрақтары

1. Нанокөлемді объектілерге қандай бөлшектер жатады? Олардың өлшемдік диапазондарын атаңыз.
2. Полимерлік нанобөлшектер дегеніміз не және өздігінен жиналу қандай жағдайда жүреді?
3. Қалыпты және кері мицеллалардың құрылымдық айырмашылығы қандай?
4. Наноқұрылымдар өлшемі, құрамы және фазалық күйі бойынша қалай жіктеледі?
5. Нанокомпозиттердің бөлек фазалық, интеркаляцияланған және эксфолиацияланған морфологияларын сипаттаңыз.
6. Дәстүрлі және БАЗ-сыз эмульсиялық полимерленудің айырмашылығы неде?
7. Миниэмульсиялық және микроэмульсиялық полимерлену әдістерін салыстырыңыз.
8. Интерфейстік және радикалдық полимерленудің негізгі ерекшеліктері қандай?
9. Спрей-кептіру, диализдеу және еріткішті буландыру әдістерінің механизмдерін түсіндіріңіз.
10. Эмульсиялық еріткіш диффузиясының артықшылықтары мен шектеулері қандай?
11. Полимерлік нанобөлшектердің биомедициналық және технологиялық қолданылуын атаңыз.