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

5 дәріс. Полимерлердің синтезі: әдістері және технологиялық ерекшеліктері

PhD, қауымд.проф. Махаева Данэля Нурлановна

Дәрістің жоспары, мақсаты мен міндеттері

Дәрістің мақсаты

Полимерлену процестерінің негізгі сатыларын, радикалды полимерлеу кинетикасын, бақыланатын радикалды полимерлеу әдістерін және полимер алудың технологиялық тәсілдерін түсіндіру.

Дәрістің жоспары

Полимерлену ұғымы және тізбекті процестің сатылары.

Иницирлеу әдістері және радикалды полимерлеу кинетикасы.

Бақыланатын радикалды полимерлеудің принципі мен мүмкіндіктері.

NMP, ATRP және RAFT әдістерінің ерекшеліктері.

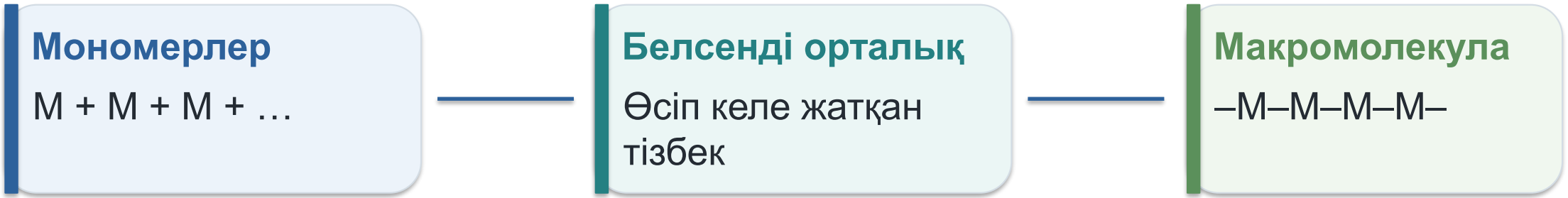
Полимерлеуді блокта, ерітіндіде, суспензияда және эмульсияда жүргізу.

Міндеттері

Полимерлену сатыларын ажырату; кинетикалық факторларды түсіндіру; бақыланатын синтез әдістерін салыстыру; технологиялық тәсілдердің артықшылықтары мен шектеулерін бағалау.

Полимерлену — макромолекула алудың тізбекті процесі

Полимерлену — өсіп келе жатқан белсенді орталыққа мономер молекулаларының біртіндеп қосылуы арқылы макромолекуланың түзілу процесі.



Бұл — тізбекті реакция: кинетикалық тізбектің дамуы материалдық полимер тізбегінің өсуімен қатар жүреді.

Мономер молекулалары белсенді орталыққа қосылып, макромолекула біртіндеп ұзартады.

Классикалық радикалды полимерлеудің негізгі сатылары

Инициирлеу

$I \rightarrow 2R\bullet$

$R\bullet + M \rightarrow P_1\bullet$

Бастапқы белсенді радикал түзіледі.

Тізбектің өсуі

$P_n\bullet + M \rightarrow P_{n+1}\bullet$

Мономер молекулалары тізбекке қосылады.

Тізбектің үзілуі

$P_m\bullet + P_n\bullet \rightarrow P$

Екі радикалдың әрекеттесуінен белсенділік жойылады.

Тізбектің берілуі

$P\bullet + SH \rightarrow PH + S\bullet$

Белсенділік басқа молекулаға беріледі.

Радикалды полимерлеу барысында тізбектің өсуі мен үзілуі қатар жүреді; олардың салыстырмалы жылдамдығы полимердің молекулалық массасына әсер етеді.

Инициирлеу: белсенді орталықтардың түзілуі

Инициирлеу — мономер молекулаларының аз бөлігінің инициаторлар, катализаторлар, жоғары энергиялы сәулелену немесе жарық әсерінен белсенді орталықтарға айналуы.

Химиялық инициирлеу

Азоинициаторлар: азо-бис-изобутиронитрил (AIBN).

Пероксидтер: бензоил пероксиді.

Фотохимиялық инициирлеу

Жарық мономерді немесе инициаторды қоздырады:
$M + h\nu \rightarrow M^*$
$I + h\nu \rightarrow I^*$.
Фотосенсибилизатор мысалы — бензофенон.

Тотығу-тотықсыздану

Тотықтырғыш пен тотықсыздандырғыш әрекеттесіп радикалдар түзеді.
Мысал: $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO\bullet$ (Фентон жүйесі).

Инициирлеу тәсілі мономер табиғатына, реакциялық ортаға, температураға және қажетті технологиялық режимге қарай таңдалады.

Радикалды полимерлеу кинетикасы

Полимерлену жылдамдығы

Мономер негізінен тізбектің өсу сатысында жұмсалатындықтан, өсу реакциясының жылдамдығы жалпы полимерлену жылдамдығына сәйкес келеді.

Концентрацияға тәуелділік

Берілген дәріс материалында полимерлену жылдамдығы мономер концентрациясына [M] және инициатор концентрациясының квадрат түбіріне $[I]^{1/2}$ тәуелді деп көрсетілген.

$$V_{rp} = K\,[M] \cdot [I]^{1/2}$$

Температураның жоғарылауы белгілі бір режимде полимерлену жылдамдығын арттырады.

Квазистационарлық шартта белсенді радикалдардың түзілуі мен жойылуының жылдамдықтары жуық теңеседі.

Тірі полимерленуден бақыланатын радикалды синтезге

Тірі аниондық полимерлену тізбектің үзілу сатысын болдырмай, молекулалық массасы мен макромолекула архитектурасын басқаруға мүмкіндік берді.

Тірі аниондық полимерлену

- Өсіп келе жатқан тізбек белсенді күйде қалады.
- Молекулалық массаны басқаруға мүмкіндік береді.
- Блок-сополимерлер алуға жағдай жасайды.

Негізгі мәселе

Классикалық радикалдардың жоғары реакциялық қабілеті тізбектерді қайтымды түрде «ұйқыдағы» күйге ауыстыруды қиындатты.

Бақыланатын радикалды полимерлеу

Белсенді және бейбелсенді тізбек күйлері арасында қайтымды ауысу енгізіліп, радикалдық синтезді басқару мүмкіндігі артты.

Нәтижесі: молекулалық массасы бақыланатын, тар молекулалық-массалық таралуы бар полимерлер мен күрделі сополимерлер синтездеу мүмкіндігі.

Бақыланатын радикалды полимерлеудің мүмкіндіктері

Молекулалық масса

Молекулалық масса мен оның таралуын бақылау.

Топология

Сызықтық, жұлдыз тәрізді, дендриттік және циклдік архитектуралар.

Құрамы

Гомополимерлер, кездейсоқ, ауыспалы, блоктық, градиенттік және графт-сополимерлер.

Функционалдық

Макромолекула ұштары мен бүйір топтарының функционалдығын реттеу.

Бақыланатын синтез макромолекулалық дизайнға және күрделі функционалдық материалдар алуға жол ашады.

Қайтымды деактивация принципі

Бақыланатын радикалды полимерлеудің негізгі идеясы — радикалдық тізбектердің қайтымсыз бимолекулалық үзілуін белсенді және бейбелсенді күйлер арасындағы қайтымды тепе-теңдікпен шектеу.

Белсенді тізбек

$P_n^{\bullet}$

Мономерді қосып, тізбекті өсіреді.

Бейбелсенді («ұйқыдағы») тізбек

$P_n–X$

Уақытша белсенді емес күйде сақталады.

Қайтымды қосылу / ажырау

Белсенді радикалдардың орташа концентрациясы төмен деңгейде ұсталады.

Тізбектердің көпшілігі полимерлену барысында қайта белсеніп, өсуін жалғастыра алады.

NMP және инифертерлер: қайтымды тежеу

Тұрақты радикалдар арқылы бақылау (NMP)

• Өсіп келе жатқан макрорадикал тұрақты немесе белсенділігі төмен радикалмен қайтымды әрекеттеседі.
• Лабильді соңғы топ түзілгендіктен, тізбек уақытша бейбелсенді күйге өтеді.
• Жылу немесе сәулелену әсерінен тізбек қайта белсенуі мүмкін.
• Мысал: 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксил (TEMPO).

Инифертерлер

Атауы үш функцияны білдіреді: initiator–transfer agent–terminator.
Ыдырағанда екі радикал түзіледі:
• белсенді R• — мономер полимерленуін бастайды;
• тұрақты X• — тізбектің қайтымды деактивациясына қатысады.
Мысал: S-бензил-N,N-диэтилдитиокарбамат.

Бұл тәсілдерде тізбектің өсуі белсенді және уақытша бейбелсенді күйлердің ауысуы арқылы реттеледі.

ATRP — атомды тасымалдау арқылы радикалды полимерлеу

ATRP-де өсіп келе жатқан макрорадикал ауыспалы металл кешенімен қайтымды тотығу-тотықсыздану әрекеттесуіне түседі.

Инициатор
Әдетте алкилгалогенид (көбінесе бромид). Құрылымы полимерленетін мономерге сәйкестендіріледі.

Катализатор
Ауыспалы металл қосылыстары. Металлдың екі тотығу дәрежесі арасында қайтымды ауысу жүреді.

Нәтиже
Белсенді радикалдар мен бейбелсенді тізбектер арасындағы тепе-теңдік тізбектің өсуін басқаруға мүмкіндік береді.

ATRP тепе-теңдігінің сипаттамасы

$$K_{ATRP} = k_{act} / k_{deact}$$

ATRP: катализатор мен лигандтарды таңдау

Металл көршілес екі тотығу дәрежесінде салыстырмалы тұрақты қосылыстар түзе алуы керек.

Тотығу дәрежелері арасындағы ауысу реакция жағдайында жеңіл жүруі тиіс.

Координациялық сфера галоген атомын қабылдау үшін жеткілікті икемді болуы қажет.

Металл кешені полимерлену жағдайында тұрақты және селективті болуы керек.

Лигандтардың қызметі

Лигандтар металл кешенінің ерігіштігі мен реакциялық қабілетіне әсер етеді. Дәріс материалында азотқұрамды лигандтар мысал ретінде келтірілген.

Мысалдар

2,2′-бипиридил; N,N,N′,N′-тетраметилэтилендиамин (TMEDA); бипиридил туындылары.

Тепе-теңдік константасы металл кешеніне, мономерге және реакция жағдайларына тәуелді.

ATRP жүйесінің жетілдірілген нұсқалары: AGET, ICAR және ARGET

Әдіс	Негізгі принципі	Ерекшелігі
AGET	Электрон тасымалдау арқылы активатор түзіледі; тотықсыздандырғыш жоғары тотығу дәрежесіндегі металлды төмен дәрежеге келтіреді.	Мысалы: нөл валентті мыс, Sn(II) 2-этилгексаноаты, аскорбин қышқылы.
ICAR	Кәдімгі радикалдық инициатор баяу ыдырап, процесте үздіксіз радикалдар түзеді; олар катализаторды регенерациялайды.	Инициатор есебінен активатордың үздіксіз регенерациясы.
ARGET	Тотықсыздандырғыш катализатордың жиналған бейактивті түрін қайта белсендіреді.	Тотықсыздандырғыштың артық мөлшері арқылы катализатордың өте төмен концентрациясын қолдануға болады.

Тотықсыздандырғыш ретінде аскорбин қышқылы, қанттар, фенолдар, гидразин туындылары, Sn(II) қосылыстары және металл мыс қолданылуы мүмкін.

RAFT — қайтымды қосылу-фрагментация арқылы тізбекті беру

RAFT (Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer) — тізбектің өсуін қайтымды қосылу-фрагментация механизмі арқылы реттейтін бақыланатын радикалды полимерлеу әдісі.

RAFT-агент

Көбіне тиокарбонильді топтары бар қосылыстар қолданылады:
C(=S)–S.

Негізгі топтары: дитиобензоаттар, ксантаттар, дитиокарбаматтар және тритиокарбонаттар.

Механизмнің мәні

Өсіп келе жатқан радикал RAFT-агентке қосылады, одан кейін фрагментация нәтижесінде басқа радикал немесе полимер тізбегі белсендіріледі. Нәтижесінде тізбектер өсуі өзара реттеледі.

RAFT әдісі көптеген функционалдық топтарға төзімділігімен және қарапайым радикалды полимерлеу жағдайларында жүргізілуімен ерекшеленеді.

RAFT-полимерлеудің негізгі ерекшеліктері мен артықшылықтары

Процестің жүруі

• Белсенділігі төмен радикалды интермедиаттар түзіледі.
• Интермедиаттар жүйесі қалыптасқаннан кейін полимерленудің стационарлық жылдамдығы орнығады.
• Макрорадикалдардың концентрациясы белгілі бір деңгейде сақталады.

Молекулалық бақылау

• Молекулалық массаны басқару.
• Полидисперстілікті төмендету.
• Блок-сополимерлер мен күрделі макромолекулалық құрылымдар алу.

Технологиялық артықшылықтары

Кең мономер таңдауы; көптеген функционалдық топтарға төзімділік; RAFT-агенттердің қолжетімділігі; терең конверсияға дейін бақыланатын сополимерлеу.

Қолдану әлеуеті

Күрделі архитектуралы полимерлер синтезі; эмульсиялық полимерлеумен үйлестіру; дәрілік және биомедициналық материалдар әзірлеу.

RAFT-агентті таңдауда тізбекті беру константасы

Тізбекті беру константасы $C_б$ (берілген материалдағы белгілеу) тізбекті беру және тізбектің өсу реакциялары жылдамдық константаларының қатынасымен анықталады.

$$C_б = k_б / k_ө$$

Сб төмен болғанда

Тізбектің үздіксіз өсуіне қолайлы жағдай қалыптасады; молекулалық массаның жоғары болуы мүмкін.

RAFT-агент түрі

Агентті таңдау мономер табиғатына және оның радикалдық аралық бөлшектерді тұрақтандыру қабілетіне тәуелді.

NMP, ATRP және RAFT әдістерін салыстыру

Әдіс	Қайтымды реттеу механизмі	Негізгі компоненттері	Негізгі ерекшелігі
NMP	Тұрақты радикалмен қайтымды байланысу	Нитроксид типті тұрақты радикал	Белсенді және бейбелсенді тізбек тепе-теңдігі.
ATRP	Галоген атомының қайтымды тасымалдануы	Алкилгалогенид инициатор, ауыспалы металл катализаторы, лиганд	Металлдың тотығу-тотықсыздану циклі арқылы реттеу.
RAFT	Қайтымды қосылу-фрагментация және тізбекті беру	C(=S)–S тобы бар RAFT-агент	Көптеген функционалдық топтарға және әртүрлі мономерлерге бейімделуі.

Үш әдістің ортақ мақсаты — тізбек өсуін бақылап, молекулалық массасы мен макромолекулалық құрылымы реттелген полимер алу.

Полимерлеуді жүргізудің технологиялық тәсілдері

Блокта

Еріткішсіз, мономердің конденсацияланған фазасында.

Ерітіндіде

Мономер және/немесе полимер еріткіш қатысында.

Суспензияда

Мономер судағы жеке тамшылар түрінде диспергирленеді.

Эмульсияда

Мономер судағы дисперсиялық жүйеде полимерленеді.

Суспензиялық және эмульсиялық әдістерде су жылуды әкетуге көмектеседі, бірақ олардың механизмі мен алынатын дисперсиялары әртүрлі.

Блокта полимерлеу

Блокта полимерлеу — еріткішсіз, мономердің конденсацияланған фазасында жүргізілетін процесс. Толық түрлену нәтижесінде бастапқы ыдыс пішініне сәйкес монолитті полимер блогы түзілуі мүмкін.

Артықшылықтары

- Еріткіш қолданылмайды.
- Полимерді еріткіштен бөлу кезеңі жоқ.
- Полимер блогын тікелей қолдануға болады.

Кемшілігі

Тұтқырлық артқан сайын реакция кезінде бөлінетін жылуды әкету қиындайды.

Реттеу жолдары

Процесті ерте кезеңде тоқтату немесе полимерлеуді бірнеше сатыда жүргізу.

Стирол мен метилметакрилатты екі сатыда полимерлеу мысалы

1-саты: 80 °C-қа дейінгі төмен температурада мономердің 20–30%-ы полимерленіп, полимердің мономердегі ерітіндісі алынады.

2-саты: температура жоғарылатылып, полимерлеу мономер толық түрленгенге дейін жалғасады.

Ерітіндіде полимерлеу

Ерітінділік полимерлеу мономермен және түзілетін полимермен араласатын сұйық ортада немесе тек мономерді ерітетін ортада жүргізіледі.

Еріткіш полимерді де ерітеді

«Лак әдісі»: түзілген полимер ерітінді құрамында қалады.

Еріткіш тек мономерді ерітеді

Полимер ерітіндіден тұнба түрінде бөлінеді; оны сүзу арқылы бөліп алуға болады.

Артықшылығы

Жылуды әкету жеңілдейді.

Кемшіліктері

Еріткішті дайындау, бөлу және қайта өңдеу шығындары.

Полимерді жуу және кептіру қажет.

Жоғары молекулалық массаға қол жеткізу қиындауы мүмкін.

Суспензиялық полимерлеу

Суспензиялық полимерлеуде мономер суға ұсақ тамшылар түрінде таралады; тізбектің өсуі осы мономер тамшыларының ішінде жүреді.

Тамшыларды тұрақтандыру

• Интенсивті араластыру.
• Суда еритін жоғары молекулалы тұрақтандырғыштар: ПВС, полиоксиэтилен, полиакрил немесе полиметакрил қышқылы.
• Қорғаныш коллоидтар және қатты эмульгаторлар.

Қорғаныш коллоид

Мономер мен полимерде ерімеуі және май фазасына өтпеуі тиіс; тамшылардың тұрақтылығына ықпал етеді.

Инициатор

Инициатор мономерде еруі керек, суда емес. Мысал: бензоил пероксиді және басқа мономерде еритін инициаторлар.

Су дисперсиялық орта ретінде жылуды әкетуге мүмкіндік береді; тиімді араластыру мен жылуалмасу мономердің жоғары дәрежеде түрленуіне көмектеседі.

Эмульсиялық полимерлеу және суспензиялық әдіспен салыстыру

Белгісі	Суспензиялық полимерлеу	Эмульсиялық полимерлеу
Дисперстік жүйе	Мономер су ішінде жеке тамшылар түрінде.	Мономер судағы дисперсиялық жүйе ретінде қарастырылады.
Инициатор туралы дерек	Инициатор мономерде еруі тиіс; полимерлену тамшы ішінде жүреді.	Берілген бастапқы материалда инициатордың фазалық орналасуы нақтыланбаған.
Тұрақтандыру және механизм	Қорғаныш коллоидтар, суда еритін полимерлер, қатты эмульгаторлар және араластыру қолданылуы мүмкін.	Бастапқы слайдта суспензиялық әдістен механизмі өзгеше екені көрсетілген, бірақ егжей-тегжейі ашылмаған.
Ортақ артықшылық	Су жылуды әкетуге көмектеседі; процестің жылуын реттеу жеңіл.	Су жылуды әкетуге көмектеседі; процестің жылуын реттеу жеңіл.

Ескерту: эмульсиялық полимерлеудің мицеллалық механизмі, эмульгатор түрлері және өнім қасиеттері бастапқы презентацияда толық сипатталмаған.

Қорытынды

Полимерлену — белсенді орталыққа мономерлердің қосылуы арқылы жүретін тізбекті процесс; негізгі сатылары — инициирлеу, өсу, үзілу және тізбектің берілуі.

Радикалды полимерлеу кинетикасына мономер мен инициатор концентрациясы, сондай-ақ температура әсер етеді.

Бақыланатын радикалды полимерлеу NMP, ATRP және RAFT сияқты әдістер арқылы тізбек өсуін және макромолекула архитектурасын реттеуге мүмкіндік береді.

Полимерлеуді блокта, ерітіндіде, суспензияда және эмульсияда жүргізу тәсілдері жылуалмасу, өнімді бөлу және технологиялық шығындар бойынша ерекшеленеді.

Технологиялық тәсілді таңдау мономер мен полимердің қасиеттеріне, қажетті өнім пішініне және процесті басқару талаптарына байланысты.

Бақылау сұрақтары

1. Полимерлену процесін анықтаңыз. Оның тізбекті сипаты неден көрінеді?
2. Радикалды полимерлеудің негізгі сатыларын және олардың реакцияларын жазыңыз.
3. Химиялық, фотохимиялық және тотығу-тотықсыздану инициирлеулерінің айырмашылығы қандай?
4. Полимерлену жылдамдығы мономер мен инициатор концентрацияларына қалай тәуелді?
5. Бақыланатын радикалды полимерлеудің классикалық радикалды полимерлеуден айырмашылығы неде?
6. NMP, ATRP және RAFT әдістерінің реттеу механизмдерін салыстырыңыз.
7. Блокта және ерітіндіде полимерлеудің артықшылықтары мен кемшіліктері қандай?
8. Суспензиялық полимерлеуде тамшылардың тұрақтылығы қалай қамтамасыз етіледі?
9. Эмульсиялық және суспензиялық полимерлеудің ортақ және айырмашылық белгілерін атаңыз.