

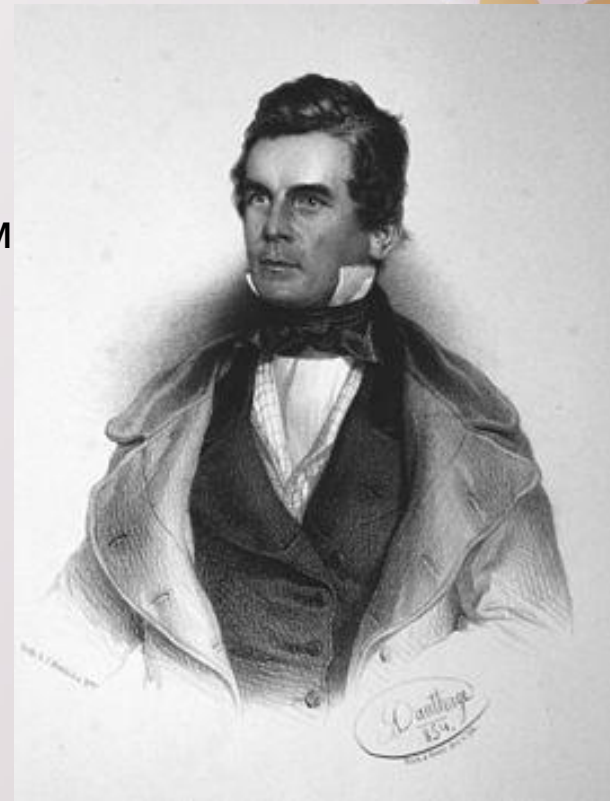
Полиакрилат ТЫ В медицине

Выполнила Яковлева Виктория

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В 1843 г. Йозефом Редтенбахером впервые получена акриловая (пропеновая, этиленкарбоновая) кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, методом окисления акролеин оксидом серебра

На способность акриловой кислоты превращаться в высокомолекулярное соединение впервые обратил внимание в 1872 г. Линнеман. Последний также установил, что щелочные соли акриловой кислоты в отличие от солей кальция, цинка и др. не способны полимеризоваться.



Йозеф Редтенбахер (1810 - 1870) — австрийский химик и ботаник, педагог, профессор. Доктор медицины. Действительный член Австрийской академии наук (1847). Один из зачинателей современной химии в Австрии.



Масштабы производства собственно акриловой кислоты гораздо меньше масштабов производства ее

Химическая формула

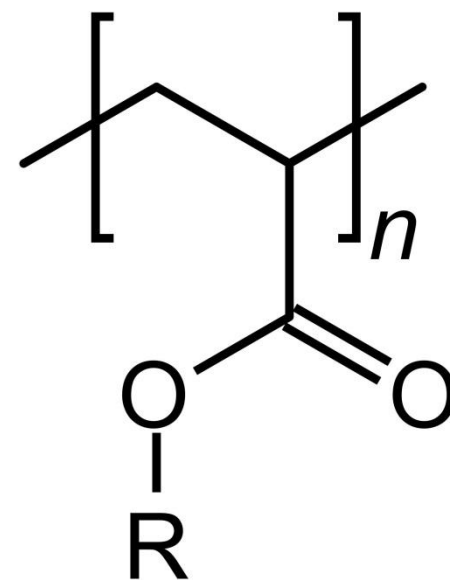
❖ **Полиакрилаты** — это полимеры сложных эфиров акриловой, метакриловой или цианакриловой кислот общей формулой

❖ $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOR})-]_n$,

❖ Где $R = \text{H}$ — акрилаты,

❖ $R = \text{CH}_3$ — метакрилаты,

❖ $R = \text{CN}$ — цианакрилаты.



Это термопластичные полимерные материалы, среди которых наибольшее практическое значение имеют

- ❖ **поли-*n*-алкилакрилаты:** при $R = C_2 - C_{12}$ полиакрилаты представляют собой аморфные полимеры с низкой температурой стеклования, при $R > C_{12}$ они кристаллизуются с участием боковых цепей и по внешнему виду напоминают парафины, теряют прозрачность.



Физико-химические свойства

- ◆ Полиакрилаты растворимы:
- ◆ В собственных мономере, сложных эфирах
- ◆ Ароматических и хлорированных углеводородах (дихлорэтан или раствор полиметилметакрилата в дихлорэтано используется для склейки органического стекла),
- ◆ Низшие полиакрилаты растворимы в ацетоне.
- ◆ Низшие полиакрилаты нерастворимы в неполярных растворителях, растворимость повышается с ростом длины цепи спиртового остатка r , что ведет к снижению бензо- и маслостойкости.
- ◆ с увеличением длины цепи R возрастает эластичность и морозостойкость, а плотность, прочность, твердость и температуры стеклования аморфных полимеров уменьшаются.
- ◆ Полиакрилаты устойчивы к воздействию солнечного света, атмосферного кислорода, воды, разбавленных щелочей и кислот. При $80-100^{\circ}\text{C}$ полиакрилаты гидролизуются растворами щелочей до полиакриловой и полиметакриповой кислот.

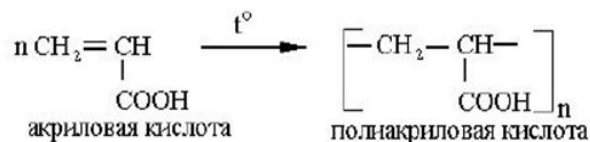
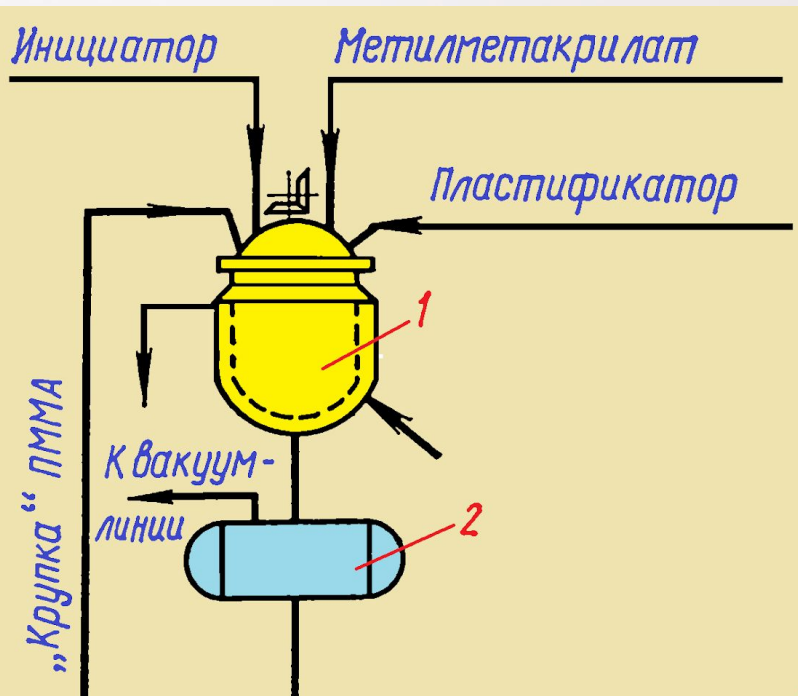


Получение

Большую часть полиакрилатов получают радикальной полимеризацией, в больших масштабах — обычно эмульсионной либо суспензионной полимеризацией, иногда — полимеризацией в растворе, в относительно небольших масштабах — блочной полимеризацией.

Анионной полимеризацией могут быть получены стереорегулярные кристаллические полиакрилаты и полиметакрилаты.

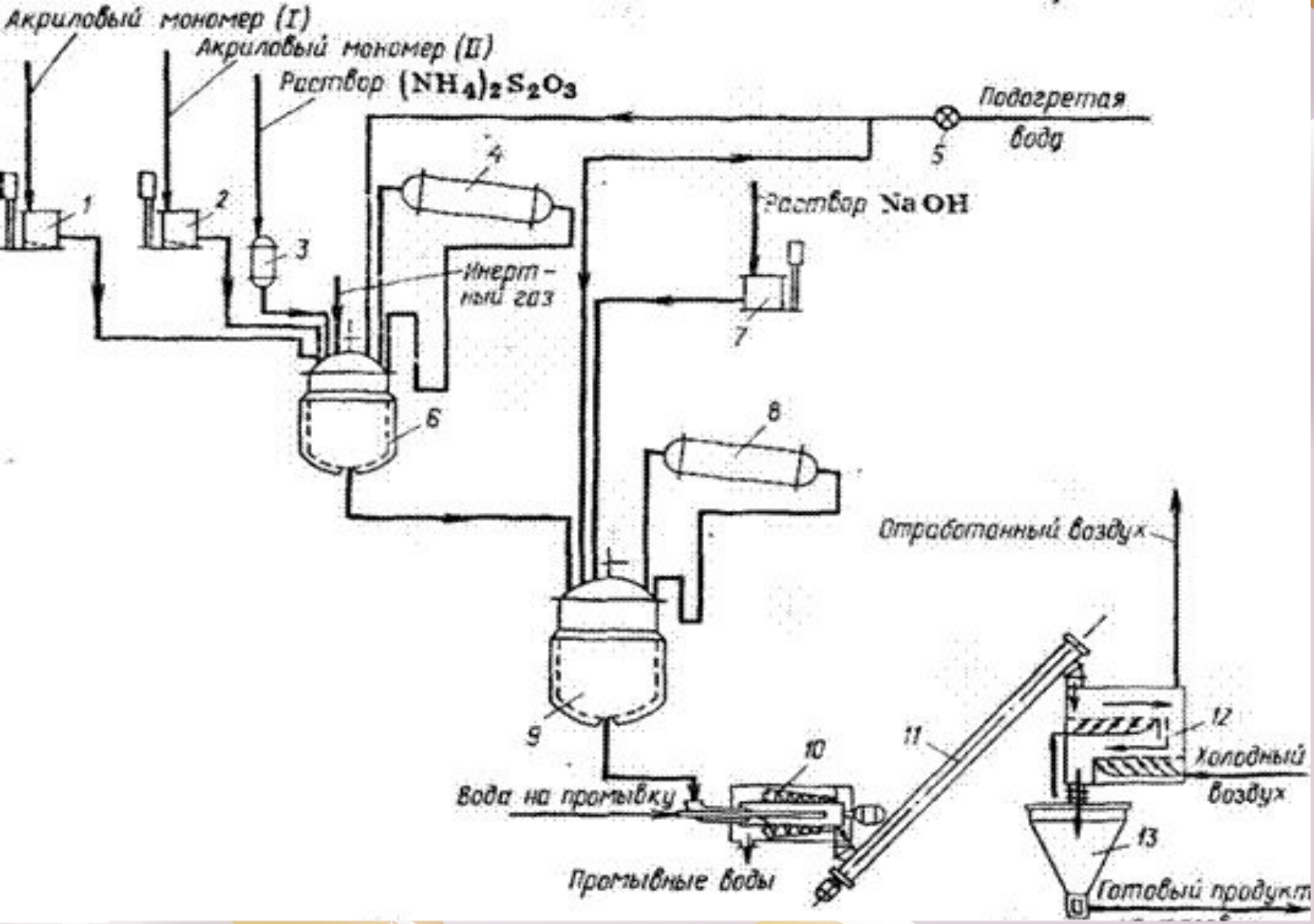
Один из наиболее массовых полиакрилатов — полиметилметакрилат (органическое стекло, плексиглас), первый синтетический полимер с хорошими оптическими свойствами, нашедший массовое применение в качестве конструкционного материала, заменяющего стекло в авиастроении и других отраслях промышленности.



В **аппарате 1** при перемешивании сначала растворяют «крупку» в **ММА** при 45 °С в течение 2—3 ч, затем вводят **пластификатор, инициатор** и другие компоненты. Полученный сироп перемешивают и сливают в **вакуумизатор 2** для извлечения из реакционной массы растворенного

Производство эмульсионных полиакрилатов

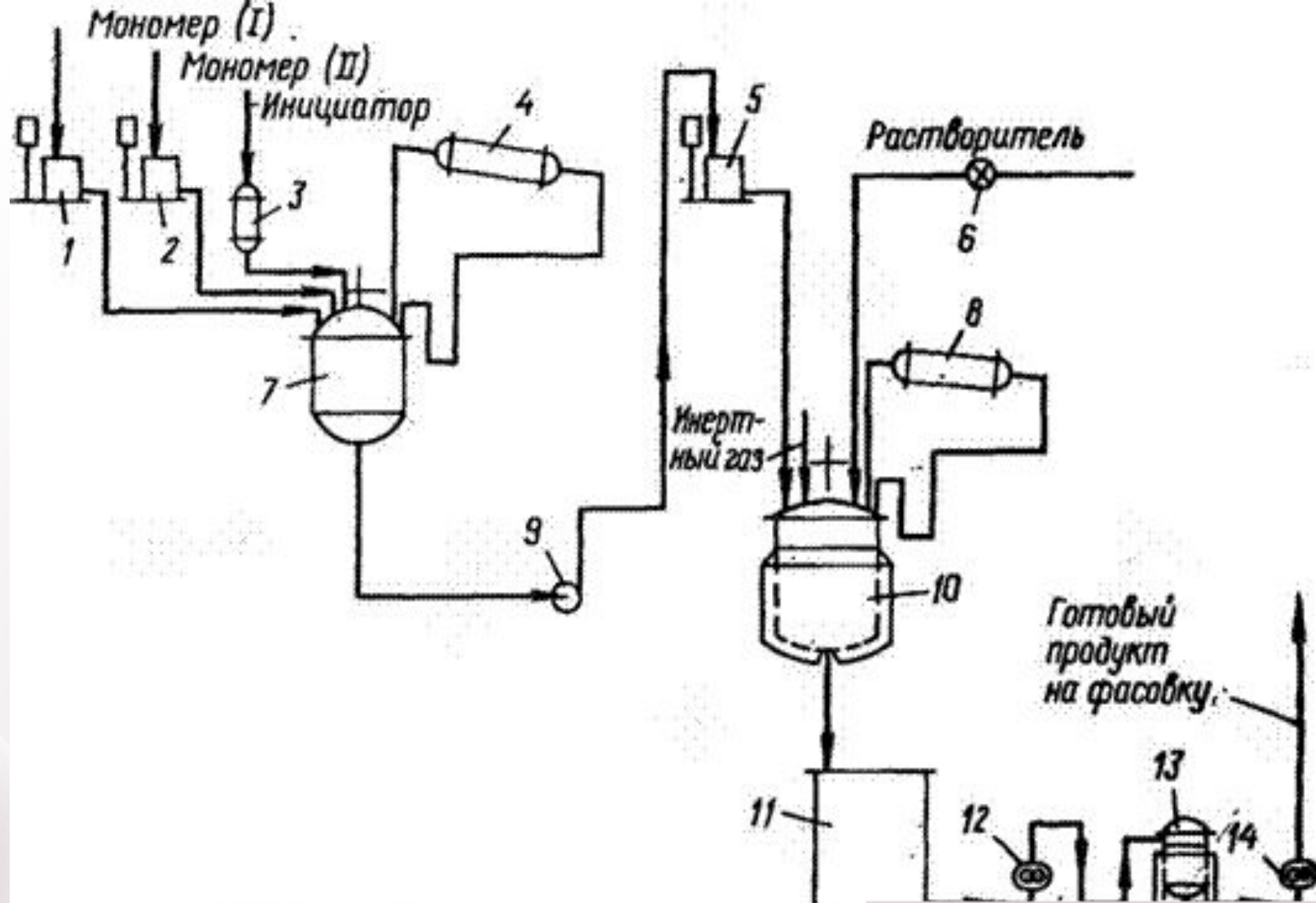
- ❖ **Эмульсионную (латексную) полимеризацию** эфиров акриловой и метакриловой кислот проводят в водной среде в присутствии инициаторов, растворимых в воде, но нерастворимых в мономере. Реакция протекает с высокой скоростью, образующийся полимер имеет молекулярную массу большую, чем при полимеризации в блоке, суспензии и в растворе.
- ❖ Полимер образуется в виде латекса, из которого можно выделять твердый продукт в виде тонкодисперсного порошка.
- ❖ При эмульсионной полимеризации в качестве эмульгаторов применяют различные мыла (олеиновые), соли органических сульфокислот, сульфированные масла и т. п., а также различные поверхностно-активные вещества неионогенного типа. Инициаторами служат персульфат аммония, пероксид водорода и другие пероксиды, растворимые в воде. Полимеризацию проводят в нейтральной или слегка кислой среде. Соотношение мономера, воды, эмульгатора и инициатора такое же, как и при полимеризации в суспензии.
- ❖ Реакцию проводят в условиях, аналогичных условиям полимеризации в суспензии при 60—90 °С. Контроль процесса осуществляют по содержанию мономера в полимере, которое по завершении реакции не должно превышать 1—2%. Порошок полимера выделяют из эмульсии путем разрушения ее серной кислотой или испарения воды. Полученный тонкодисперсный порошок фильтруют на центрифуге, отмывают от эмульгатора водой или спиртом, сушат при 40—70 °С и направляют на дальнейшую переработку



В реакторе 6, снабженном пароводяной рубашкой, готовят водную фазу, состоящую из воды, нагретой до 50 °С, и эмульгатора, и при интенсивном перемешивании загружают смесь мономеров, очищенных от ингибитора, и предварительно приготовленный раствор водорастворимого инициатора (на-
Пример, персульфата аммония). Сополимеризацию проводят в токе азота при 75—80 °С. По окончании синтеза эмульсию сополимера при непрерывном перемешивании передают в аппарат 9, в котором находится 10%-ный раствор хлорида натрия, нагретый до 60—70 °С: при этом происходит разрушение эмульсии сополимера. Затем реакционную смесь, предварительно охлажденную до 30 °С, подают на горизонтальную промывочную центрифугу 10 со шнековой выгрузкой осадка, в которой полимер отжимается от водной фазы и промывается водой. Сушку отжатого и промытого полимера проводят в сушилке «кипящего слоя» 12, после чего готовый сополимер через приемный бункер 13 направляется на фасовку.

Производство полиакрилатов в растворе

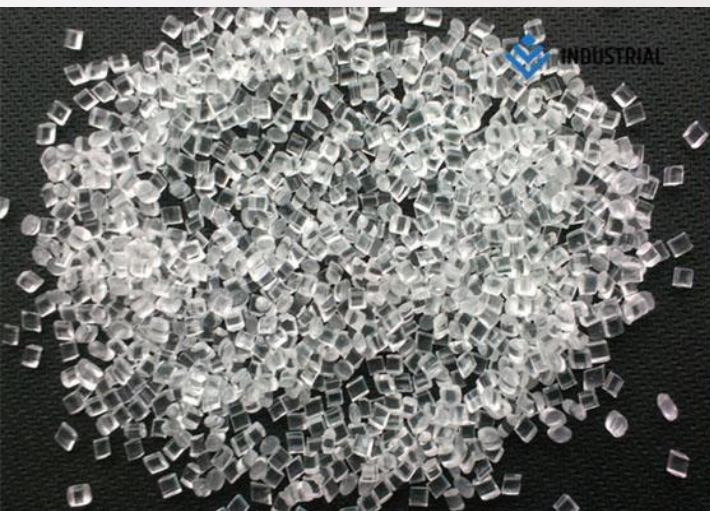
Полимеризацию эфиров акриловой и метакриловой кислот в растворе проводят только в тех случаях, *когда полимеры используют для приготовления лаков*. В качестве растворителей применяют бензол, изопропилбензол, хлорбензол, толуол, ацетон, циклогексанон и др. Инициаторами служат пероксид бензоила, динитрил азобисизомасляной кислоты и другие инициаторы радикального типа. При полимеризации в растворе образуются полимеры с низкой молекулярной массой вследствие передачи цепи на растворитель. В промышленности полимеризацию метилметакрилата обычно проводят **в водно-метанольной среде (30 :70)**, в которой растворяется мономер, но не растворяется полимер.



Синтез сополимера по этой схеме проводится в реакторе 10, снабженном рубашкой для обогрева водяным паром. В этот реактор загружают растворитель (через жидкостной счетчик 6) и из весового мерника 5 предварительно приготовленную смесь мономеров, содержащую необходимое количество органорастворимого инициатора. Смесь мономеров с добавкой инициатора готовят в смесителе 7, в который все необходимые компоненты смеси подаются из весовых мерников 1 и 2 и объемного мерника 3. Сополимеризацию проводят при 60—90 °С (в зависимости от вида исходных мономеров и инициатора) в токе инертного газа. Полученный раствор сополимера (лак) сливают в промежуточную емкость 11, откуда направляют его вначале на очистку фильтрацией, а затем на фасовку.

Полиакрилаты имеют различные свойства.

- ❖ Полиметилакрилат – твердый эластичный пластик
- ❖ Полиэтилакрилат – менее твердый, но более эластичный и пластичный пластик, полибутилакрилат – пластичный, липкий полимер
- ❖ Полициклогексилакрилат – твердый, хрупкий полимер.



Полиакриловые лаки

Полиакриловые лаки обладают хорошей адгезией к металлам, пористым поверхностям, покрытиям на основе многих пленкообразователей, высокими физико-механическими свойствами и декоративными качествами. Благодаря высоким водо-, свето-, атмосферостойкости, устойчивости в разбавленных щелочах, сохранению блеска и эластичности срок службы этих материалов достигает 7–10 лет.



Применение

Полиакриловые лаки широко применяют для окраски рулонного металла, автомобилей, самолетов и других видов транспорта, строительных конструкций из различных материалов, сельскохозяйственного оборудования, пластмасс, в электротехнической, полиграфической, консервной промышленности. Достоинства покрытий из полиакриловых лаков – хорошая адгезия (одна из основных характеристик лакокрасочного материала, обозначает сцепление лакокрасочного покрытия с окрашенной поверхностью) к металлу, свето-, атмосферо- и водостойкость, недостаток – сравнительно высокая паропроницаемость.



Сополимеризацией акрилатов с другими мономерами значительно улучшаются свойства полимерных материалов и расширяются области их применения.

- ❖ Так, сополимеры акрилатов с небольшим количеством акрилонитрила или винилхлорида улучшают стойкость полимерных материалов к большинству растворителей, сополимеры с акриловой кислотой повышают полярность акрилатов и тем самым улучшают адгезию и способность водных дисперсий к загустеванию, сополимеры с амидами, например с N-метилоламидом, с меламином, аминами, эпоксисоединениями, хлоргидрином и другими мономерами, содержащими реакционноспособные группы, являются основой клеев и лаков холодной и горячей сушки.

Мягкие акриловые полимеры, получаемые методом эмульсионной полимеризации, не содержащие пластификаторов, обладают высокой масло- и атмосферостойкостью. На их основе могут изготавливаться гидроизоляционные пленки. Благодаря совместимости этих полимеров с нитро-п ацетилцеллюлозой их вводят в состав целлюлозных лаков для увеличения адгезии, водостойкости и стойкости к атмосферным влияниям.

Акриловые дисперсии применяют для придания водонепроницаемости бетона, и качестве грунтовки при внутренней окраске стен, пропитке пористых строительных материалов

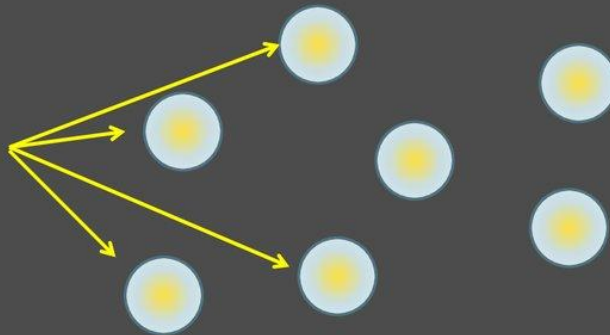


Благодаря своим уникальным характеристикам, акрилаты смогли стать достойной заменой традиционного каучука, вследствие чего многие пациенты получили очень прочный и эстетичный базис для съемных протезов, а также уникальные коронки и полукоронки. К тому же, акриловые пластмассы с успехом используются для производства виниров передних зубов – их начали применять более пятидесяти лет назад,

Основными исходными соединениями для получения полимерных стоматологических материалов являются мономеры и олигомеры (моно-, ди-, три- и тетра(мет)акрилаты). Моноакрилаты летучи, поэтому их используют в комбинации с высокомолекулярными эфирами, это позволяет уменьшить усадку полимера. Ди-[три-, тетра-](мет)акрилаты содержатся в большинстве композиционных восстановительных материалов, а также в базисных пластмассах в качестве сшивагентов.

Мономеры и полимеры?

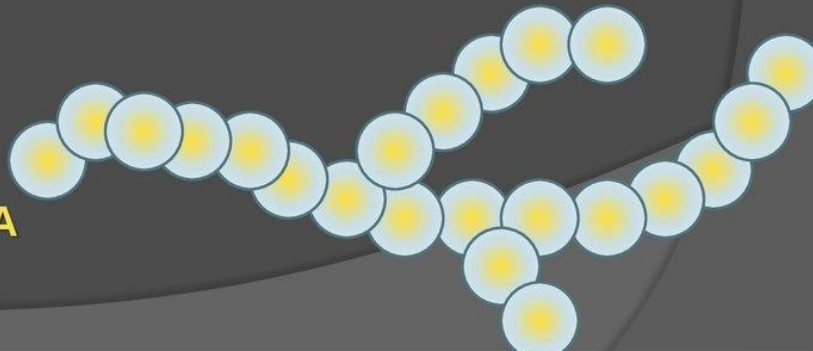
МОНОМЕРЫ



ПОЛИМЕР

=

МАКРОМОЛЕКУЛА



- Полиметакрилаты используются также как цемент для костей и для изготовления мягких и твердых контактных линз.



Полиакрилаты в медицине

Полиакрилаты широко используют в медицине, в частности в стоматологии, для изготовления искусственных челюстей и зубов, для пломбирования используемые как для создания протезов,



СЛАВЯНО-ВАРЯЖИ