



Қазақстан Республикасы
Ұлттық инженерлік академиясының

ХАБАРШЫСЫ

ВЕСТНИК

Национальной инженерной академии
Республики Казахстан

№ 2 (64)

Алматы
2017

<i>Джампеисова Г.С., Копырбаева Ж.Т., Шолпанбаева К.Ж.</i> Шығыс Қазақстан облысының тау-кен өндірісінің дамуын талдау	54
НОВОСТИ НАУКИ И ТЕХНИКИ	64
НЕФТЕХИМИЯ И ХИМИЯ	
<i>Әбутәліп М., Спангазыева Ә. Ә., Рахметұллаева Р.К., Мун Г.А.</i> 2-гидроксиэтилакрилат негізіндегі стимулсезімтал сополимерлерді алу	67
<i>Алишева Ж.Н., Метакса А.С.</i> О механизме синтеза углеводородов (УВ) на границе раздела фаз	73
<i>Адрьшев А.К., Хайруллина А.А., Даумова Г.К.</i> О возможности использования отработанных сорбентов в керамической промышленности	80
<i>Судейменов И.Э., Изликов И.В., Мун Г.А., Кабдушев Ш.Б., Панченко С.В., Нуртазин А.А., Габриелян О.А.</i> Макроскопическая запись информации в распределенные среды с гистерезисными свойствами	87
<i>Монтаев С.А., Шингужиева А.Б.</i> Влияние содержания конгломератной смеси нефтяного шлама в системе «нефтешлам – барханный песок» на вспучивание лёссовидного суглинка	94
АГРОПРОМЫШЛЕННОСТЬ	
<i>Толегенов С., Толегенова Р.Ә.</i> Ауыл шаруашылығында жұмсалған шығындардың қалыптасуы	99
<i>Краузе Н.В., Алимбетов У.С., Тахтаева Р.Ш.</i> Практика применения экономических методов в управлении земельными ресурсами региона	106
ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ	111
ЭКОНОМИКА	
<i>Егембердиева С.М., Шалболова У.Ж., Қадырбергенова Ә.Қ.</i> Қазақстанның мұнай өңдеу кешендерін қайта жанғырту мәселелері	114
<i>Мухияева Д.М.</i> Механизм формирования инновационной стратегии национальных компаний в условиях устойчивого роста экономики	126
<i>Сагиева Р.К., Жупарова А.С., Калмакова Д.Т.</i> Научно-технологическая экономика: анализ регионального потенциала	132
<i>Алина Г.Б., Мусина А.А., Джумабекова А.Т.</i> Современные тенденции развития банковского сектора Республики Казахстан: проблемы и возможности	137
<i>Бекбенбетова Б., Рахметулина Ж.Б., Рыспекова М.О.</i> Қазақстан Республикасы аймақтарының қазіргі экономикалық даму жағдайы	145

ӘОЖ 541.64

М. ӘБУТӘЛІП, Ә. Ә. СПАНҒАЗЫЕВА, Р. К. РАХМЕТУЛЛАЕВА, Г. А. МУН

Аль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

**2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТ НЕГІЗІНДЕГІ СТИМУЛСЕЗІМТАЛ
СОПОЛИМЕРЛЕРДІ АЛУ**

Мақалада *N*-изопропилакриламид (НИПААМ) пен 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) және акрил қышқылы (АҚ) негізіндегі сызықты сополимерлерді алу мен олардың физико-химиялық қасиеттерін зерттеу қарастырылған. Температураның өсуімен жүйенің бұлыңғырлығы күшейетіндігі және оның ортаның рН-на тәуелділігі айқындалды. Сополимердегі НИПААМ-ның гидрофобты буындарының артуы фазалық ауысу температурасының төмендеуіне, ал акрил қышқылының артуы ондағы карбоксил топтарының иондануының салдарынан термосезімталдықтың жойылуына әкелетіндігі анықталды. Сызықты НИПААМ-ГЭА-АҚ сополимерлерінің дәрілік затпен (гентамицин сульфаты) комплекске түсу заңдылықтары зерттелді. Комплексіндегі дәрілік заттың босап шығуы ортаның рН-на тікелей байланысты екені анықталды.

Кілттік сөздер: 2-гидроксиэтилакрилат, *N*-изопропилакриламид, акрил қышқылы, стимулсезімтал полимер, дәрілік затты тасымалдағыш.

Рассмотрено получение линейных сополимеров на основе *N*-изопропилакриламида (НИПААМ), 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) и акриловой кислоты (АК), исследованы их физико-химические свойства. Обнаружено, что с увеличением температуры в системе повышается мутность, которая также зависит и от рН среды. Установлено, что увеличение количества гидрофобных звеньев НИПААМ в составе сополимеров приводит к снижению температуры фазового перехода, а увеличение содержания акриловой кислоты в составе сополимера – к потере термочувствительности вследствие ионизации карбоксильных групп. Изучены закономерности комплексобразования линейных сополимеров НИПААМ-ГЭА-АК с лекарственным веществом (сульфат гентамицина). Высвобождение лекарственного вещества из комплекса напрямую зависит от рН среды.

Ключевые слова: 2-гидроксиэтилакрилат, *N*-изопропилакриламид, акриловая кислота, стимулсезимтальные полимеры, доставка лекарственных веществ.

The article describes the obtaining of linear copolymers based on *N*-isopropylacrylamide (NIPAM), 2-hydroxyethylacrylate (HEA) and acrylic acid (AA) and investigation of their physico-chemical properties. It was found that with increasing temperature in the system the turbidity increases, and it depends on the pH. It was determined that an increase in the number of NIPAM hydrophobic units in copolymers results in a decrease of the phase transition temperature, and an increase in the content of acrylic acid in the copolymer leads to a loss of temperature sensitivity due to ionization of the carboxyl groups. The

regularities of complexation of linear copolymers NIPAM-HEA-AA with the drug substance (gentamicin sulfate) were studied. It was investigated that the release of drug substances from complex directly depends on the pH of the medium.

Keywords: 2-hydroxyethylacrylate, N-isopropylacrylamide, acrylic acid, simulsensitive polymers, drug delivery.

Қазіргі таңда сыртқы орта параметрлерінің өзгерістеріне (температура, рН, иондық күш, электр өрісі, жарық, т.б.) байланысты қасиеттерін өзгертетін полимерлерге деген қызығушылықтың артуына байланысты стимулсезімтал терполимерлерді синтездеп, қасиеттерін зерттеу алға тартылып отыр [1–5].

Ұсынылған жұмыста N-изопропилакриламид (НИПААМ, «Kohjin» фирмасының өнімі, Жапония), 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА, «AldriCh», АҚШ) және акрил қышқылы (АҚ, «AldriCh», АҚШ) негізіндегі сызықты сополимерлер заттық иницирлеу жолымен радикалды полимерлену арқылы алынды. Инициатор ретінде азо-бис-изомай қышқылының динитрил қолданылды. Сызықты сополимерлер диэтил эфирінде тұндырылды және ауада, сосын вакуумды шкафта тұрақты массаға дейін кептірілді.

Алынған НИПААМ-ГЭА-АҚ сополимерлерінің түрлі концентрациядағы сулы ерітінділерінің әр түрлі температурада фазалық ауысуы турбидиметриялық әдіспен зерттелді. Температура жоғарылаған сайын және концентрация өскенде оптикалық тығыздық мәні де артағандығы аңғарылды, яғни температураның өсуімен жүйенің бұлыңғырлығы күшейетіндігі байқалды. Температураның жоғарлауымен полимердің агрегацияға қабілеттілігі олардың құрылысындағы НИПААМ гидрофобты компоненттерінің болуына байланысты.

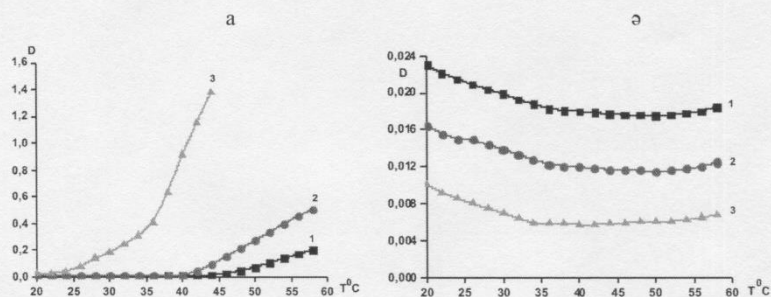
Сондай-ақ термосезімталдықтың рН-қа тәуелділігі анықталды. Қышқылдық ортада (рН=3,6) температураны жоғарылатқан сайын полимердің сулы ерітіндісінің оптикалық тығыздығы күрт өзгертінді, яғни макромолекуланың конформациясы жайылған күйден шумақталғанға дискретті түрде ауысатыны, сонымен қатар бастапқы мономерлік коспадағы сополимер құрамында АҚ-ның пайызы артқан сайын фазалық ауысудың үлкен температуралық аймақта өтетіні анықталды. Себебі, АҚ-ң мөлшері артқан сайын, оның құрлымындағы карбоксил тобы жартылай диссоциацияланған жағдайда болады да, сополимердің макромолекуласының конформациясының жиырылуына жауап беретін гидрофобты әрекетесуге қарсы, аттас зарядтардың тебісуінен полиэлектролиттік эффект пайда болуымен түсіндіріледі (1-сурет, а).

Ал негіздік ортада (рН=9) алынған сополимерлеріміздің еш термосезімталдық қасиет көрсетпейтіні байқалды. Өйткені, негіздік ортада СПЛ құрамындағы АҚ буындарында карбоксил тобы толық диссоциацияланған жағдайда болады да, зарядтардың өзара тебісуі салдарынан макромолекула жиырылмайды (1-сурет, ә).

СПЛ-дегі НИПААМ-ның гидрофобты мөлшерінің артуы фазалық ауысу температурасының төмендеуіне әкеліп соқтырады. Мұндай фазалық ауысудың себебі, температураны жоғарылатқанда макромолекулада гидрофобты әсерлесулер үдеп, сонымен қатар макромолекуладағы сутектік байланыстың бұзылуына байланысты.

Сызықты НИПААМ-ГЭА-АҚ сополимерлерінің физика-механикалық қасиеттерін анықтау мақсатында термогравиметриялық талдау (ТТТ) («TGA/SDTA851, METTLER TOLEDO», Швейцария) жасалды. ТТТ тұрақты атмосфералық қысымда 30-900°C температура аралығында 10°C/min жылдамдықпен азот газын қолдана отырып орын-

далды. БМҚ АҚ буындары 10% болғанда 350-450°C аралығында сополимер өзінің бастапқы салмағын жоғалтып толық ыдырайды, ал АҚ буыны 20% болғанда 380-450°C температура аралығында жоғалтады. Оның себебі, үлгі құрамында АҚ буыны аз болғандықтан, оның тігілу дәрежесінің аз болып келетіндігінен олар ыдырауға бейім болып келетіндігімен түсіндіріледі.



1-сурет – НИПААМ-ГЭА-АҚ сополимерлерінің оптикалық тығыздығының температураға тәуелділігі.
БМҚ [НИПААМ-ГЭА-АҚ] = 35-35-30 (1); 40-40-20 (2); 45-45-10 (3) мол.%;
рН = 3,6 (а); рН = 9 (ә); [СПЛ] = 0,2%

Дифференциалды сканерлеуші калориметр (ДСК) («NETZSCH DSC200 РС» модельді, «Perkin elmer», АҚШ) әдісімен сополимерлердің шынылану температуралары зерттелді. Әдебиет бойынша гомо-НИПААМ шынылану температурасы (T_m) 85-130°C, ГЭА үшін 16°C, ПАҚ үшін 106°C тең. Бұрын соңды алынған НИПААМ-ГЭА сополимерлері үшін НИПААМ буыны 70%-да 103.45°C, ал 90% 125.22°C тең екені анықталған болатын [6]. НИПААМ буынының артуымен T_m өсуі, сополимердің молекулалық массасының артуына байланысты, сызықты полимер тізбегінің шумақталуымен және НИПААМ буынының қатаңдығымен түсіндірілген болатын.

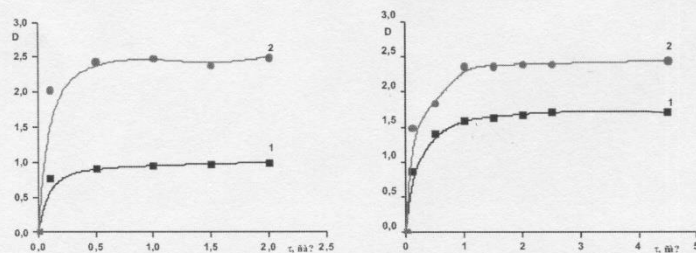
Жұмыста үштік жүйе үшін де ДСК әдісімен талдау жасалды. БМҚ АҚ буындары 10% болғанда 92,67°C, ал АҚ буыны 20% болғанда 94,58°C болатыны анықталды. Бұл сополимер құрамында АҚ-ның БМҚ-да пайыздық мөлшері артқан сайын алынған сополимер құрамы онымен байытылғанына дәлел болады.

Стимулсезімтал полимерлердің биомедицинада ауқымды қолданыс тапқандығы белгілі [6-9]. Әсіресе, дәрілік заттарды қажетті орнына жеткізуде кеңінен пайдаланылады. Бұл полимерлердің орта әсеріне сезімталдығымен түсіндіріледі. Осыған орай алынған СПЛ-дің дәрілік затпен (ДЗ), яғни гентамицин сульфатымен комплекстүзу үрдісі турбидиметриялық сараптау арқылы зерттелді. СПЛ құрамында АҚ мөлшері 30% болғанда комплекске түсу қабілеті жоғарырақ болады және ДЗ-мен комплекстүзу үрдісі де ортаның рН-на тәуелді болып келеді. Негіздік ортада СПЛ мен ДЗ арасында анион мен катионның өзара әрекеттесуі арқылы полиэлектролиттік комплекс (ПЭК) түзілсе, ал бейтарап ортада АҚ-ның құрлымындағы карбоксил тобының

иондануы бәсеңдейді де, гидрофобты әрекеттесу және сутектік байланыс есебінен интерполимерлі комплекс (ИПК) түзіледі.

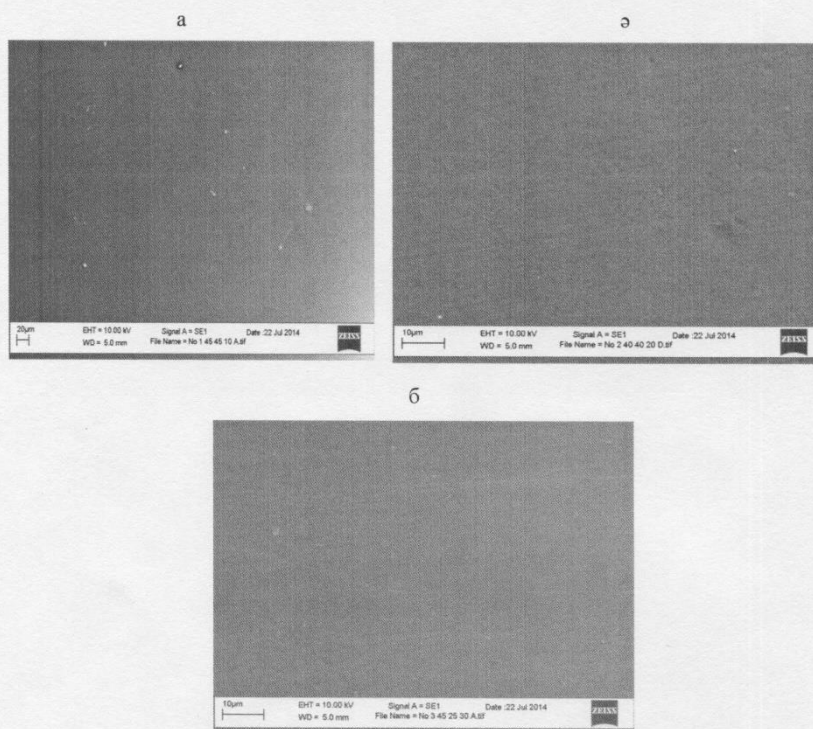
Комплекске түскен дәрілік заттың қаншалықты полимер құрамына енуі мен одан шығуын анықтау мақсатында, концентрациялары бірдей сополимердің сулы ерітіндісіне дәрілік заттың ерітіндісін араластырып, бетке құю әдісі арқылы үлдір алынды. Алынған үлдірді тігу мақсатында, 1 және 5 сағ бойы 90°C температурада кептіргіш шкафта ұсталды. Тігілген үлдірден ДЗ-ның босап шығуы ортаның рН-ына, үлдірдің тігілу уақытына және СПЛ құрамына тәуелді екені анықталды. Қышқылдық ортада ДЗ-ның босап шығуы аз жылдамдықпен жүретіні анықталды. Бастапқы мономерлік қоспаның қатынасы 35-35-30 болғанда, яғни АҚ мөлшері 30 % тең болғанда гентамициннің 1 сағат уақыт тігілген үлдірге қарағанда ұзағырақ уақыт тігілген үлдірден тез босап шығатыны анықталды және оның себебі сополимер құрамындағы карбоксил топтардың жартылай иондануының салдарынан сутектік байланыс арқылы байланысқан комплекстердің бұзылуына әкелуден деп тұжырымдалады.

Сонымен қатар алынған [СПЛ]/[гентамицин] комплексіндегі дәрілік заттың босап шығуы ортаның рН-на тікелей байланысты екені бақыланды (2-суреттер). Қышқылдық ортаға қарағанда негіздік ортада тігілген үлдірден ДЗ-н босап шығуы ондағы карбоксил тобының толық ионданып, полиэлектролиттік эффект көрсете конформациясының жайылуымен және комплекстің толық ыдырауымен түсіндіріледі.



2-сурет – [СПЛ]/[гентамицин] композитінен дәрілік заттың десорбциясы. БМҚ[НИПААМ-ГЭА-АҚ] = 35-35-30 (а); 45-45-10 (ә) мол.%; [СПЛ]/[ДЗ] = 1:1; тігілу ұзақтығы = 5 сағ; рН = 1.68 (1); 12.45 (2)

Сканерлеуші электронды микроскопиялық (СЭМ) әдіспен алынған сополимерлердің морфологиясы, яғни үйлесімділігі зерттелді. 3-суретте полимердің беткі қабатының микросуреті (морфологиясы) көрсетілген. Бұл 20 мкм өлшемінде берілген. Бастапқы мономерлік қоспада АҚ мономерлерінің мольдік көлемі 10%-дағы сополимердің беткі қабатындағы саңылаулардың болуы, олардың суда жақсы еру бейімділігін көрсетеді. АҚ-ның бастапқы мономерлік қоспадағы мөлшері 20-30% болғанда, АҚ мольдік мөлшерінің артуымен сополимердің арғы реттілікті сақтайтын, кристалды құрылымының түзілуінен морфологиялық беткі қабатының тегістелуімен түсіндіріледі (3-сурет, а, ә, б).



3-сурет – НИПААМ-ГЭА-АҚ сополимерінің сканерлеуші электронды микроскопиялық талдауы.
БМҚ[НИПААМ-ГЭА-АҚ] = 45-45-10 (а); 40-40-20 (ә); 35-35-30 (б) мол. %

Сонымен, алынған НИПААМ-ГЭА-АҚ негізіндегі сызықты сополимерлеріне ТКЕТ тән екендігі дәлелденді және олар үшін бұлынғырлану температурасының мәні ерітіндідегі сополимерлердің бастапқы мономерлік құрамы мен олардың концентрациясына тәуелді екені анықталды.

ӘДЕБИЕТ

- 1 Ballauff M. and Lu, Y. 'Smart' nanoparticles: Preparation, characterization and applications // *Polymer*. – 2007. – V. 48. – P. 1815–1823.
- 2 Jeong, Gutowska A. Lessons from nature: Stimuli-responsive polymers and their biomedical applications // *TRENDS in Biotechnology*. – 2002. – V.20, N77. – P. 301-311.
- 3 Dai, S., Ravi, P. and Tam, K. C. pH-Responsive polymers: Synthesis, properties and applications // *Soft Matter*. – 2008. – V. 4. – P. 435–449.

4 Prior-cabanillas A., Quijada-Garrido I., Frutos G. and Barrales-Rienda J.M. Influence of the swelling history on the swelling kinetics of stimuli-responsive poly [N-isopropylacrylamide) –co-(methacrylic acid)] hydrogels // *Polymer*. – 2005. – V. 46. – P. 685-693.

5 Филиппова О.Е. «Восприимчивые» полимерные гели // *Высокомолек. соед. Серия С*. – 2005. – Т. 42, № 12. – С. 2328-2352.

6 Nakan U., Rahmetullaeva R.K., Mun G.A., Shaihtudinov E.M., Yeligbaeva G. Zh. and El-Sayed Moussa. Negim Linear Copolymer of N-isopropylacrylamide and 2-hydroxyethylacrylate: Synthesis, Characterization and Monomer Reactivity Ratios // *Oriental journal of chemistry*. – 2016. – Vol. 32, N. 5. - P. 2347-2354.

7 Абилов Ж., Бейсебеков М.К., Нурлибаев А.К., Жумағалиева Ш.Н., Иминова Р.С. Полиакриламид және полигидроксиэтилакрилат сазды гелдеріне ауыр металл иондарын сорбциялау // *ҚазҰУ хабаршысы*. – 2012. – Т. 65, №1. – Б. 224 – 228.

8 Pasparakis G., Cockayne A., Alexander C. Control of bacterial aggregation by thermoresponsive glycopolymers // *J. Am. Chem. Soc.* - 2007. - Vol.129, N36. - P. 11014–11015.

9 Якияева М.А., Рахметуллаева Р.К., Тоқтабаева А.К., Мун Г.А. Бутилакрилат негізіндегі жаңа стимулсезімтал сополимерлердің қасиеттерін заманауи әдістермен зерттеу // *ҚазҰУ хабаршысы*. – 2013. – №1(69). – Б. 77-83.