

УДК 544.773.43

ПОЛИАКРИЛАМИД ЖӘНЕ ПОЛИ-2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТ САЗДЫ ГЕЛЬДЕРІНЕ  
БЕТТІК БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРДЫ СОРБЦИЯЛАУ**А. Народ, М.М. Бейсебеков, Р.С. Иминова, Ш.Н. Жұмағалиева,  
М.Қ. Бейсебеков, Ж.Ә. Әбілов****Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы  
[arno\\_08@mail.ru](mailto:arno_08@mail.ru)**

*Бейионогенді полимерлер – полиакриламид, поли-2-гидроксиэтилакрилат және бентонит сазы негізінде химиялық тігілген термосезімтал композициялық гелдер синтезделіп, олардың физика-химиялық қасиеттері және беттік активті заттарды (БАЗ) сорбциялау мүмкіндіктері зерттелді. Бентонит сазының мөлшері артқан сайын гелдердің ісіну дәрежесі төмендеп, сорбциялау қабілеті жоғарылайтындығы анықталды.*

Соңғы жылдары полимерлі композициялық материалдарға деген сұраныстың өсіп келе жатқаны байқалады [1]. Мұндай материалдарды алу қол жетімді және қымбат емес шикізатты пайдалана отырып, сапаны жоғарылатуға, пайдаланатын компоненттердің физика-механикалық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді. Полимерлік композициялық материалдар біртекті және құрамдас компоненттері үйлесімді болуы тиіс [2]. Осы мақсатта полимер және саз негізіндегі композициялық тасымалдаушы алу үшін бастапқы компоненттер ретінде Маңырақ жерінен алынған бентонит сазы (БС) және полиакриламид (ПАА), поли-2-гидроксиэтилакрилат (ПГЭА) алынды. Композициялық материалдар радикалдық интеркаляциялық полимерлеу әдісі арқылы синтезделінді алынды. Талапқа сай композициялық материалдар алудың оңтайлы жағдайларын анықтау үшін полимерлеу процесіне әртүрлі факторлардың – бастапқы полимеризациялық қоспаны дайындау жағдайлары, тігуші агент мөлшері, ПАА-БС, ПГЭА-БС қатынасы, температураның, т.с.с. әсері қарастырылды. Полимерлеу шарттары мен алынған заттардың физика-химиялық көрсеткіштері 1, 2 кестелерде көрсетілген.

Кестедегі мәліметтерден көрініп тұрғандай, барлық композициялық гелдер үшін байқалатын жалпы заңдылық – композит құрамындағы бентонит сазының мөлшері артқан сайын, гелдердің шығымы да сәйкесінше артады. Мұның себебі, бентонит сазының мөлшері көбейген сайын полимермен байланысы күшейіп, соның нәтижесінде композиттің тығыздығын да, шығымын да жоғарылатуға қолайлы жағдай жасайды деп пайымдауға болады.

1–кесте. ПАА-БС композициялық гелдердің әр түрлі тігуші агент және бентонит сазы мөлшерінде синтездеу шарттары

Синтезделген композициялық гелдердің сыртқы және ішкі факторлардың яғни NaCl

H <sub>2</sub> O:ПЛ %	Бентонит сазы, %	[МБАА], моль. %	[ПСК], моль. %	Температура, °С	Уақыт, сағат	Интеркаля- ция уақыты, сағ
90:10	0,5	0,25 0,5	1	60	2	8
	1	0,25 0,5				
	2	0,25				
	3	0,25				

электролит, рН термо-сезімталдығы, температураға тәуелділігін және т.с.с әсерін анықтау негізгі қасиеттері болып табылады. Гельдердің ісінуі электролит концентрациясы көбейген (0.1; 0.15; 0.5; 1 М) сайын (3-кесте) төмендейтіні байқалады. Иондық күштің әсерінен болған бұл өзгеріс композициялық гелдердің полиэлектролиттік табиғатын дәлелдеуі мүмкін.

Гельдердің ісінуі электролит концентрациясы көбейген (0.1; 0.15; 0.5; 1 М) сайын (3-кесте) төмендейтіні байқалады. Иондық күштің әсерінен болған бұл өзгеріс композициялық гелдердің

полиэлектrolиттік табиғатын дәлелдеуі мүмкін. Төменмолекулалық тұздардың қосылуы полиэлектrolиттік гельдерге елеулі әсер ететіні белгілі, яғни тордың зарядталуына байланысты эффектілердің экрандалуына әкеледі. Тұздың әсері оның концентрациясы гель ішіндегі осмотық қысымды анықтайтын бос қарсы иондар концентрациясымен шамалас болғанда байқалады [3].

2–кесте. Бентонит сазының мөлшері әр түрлі композициялық гельдердің физика-химиялық сипаттамалары

$$[\text{МБАА}]=0,25 \text{ моль\%, } [\text{ПСК}]=1 \text{ моль\%, } \tau_{\text{полим}}=2 \text{ сағат, } t=60^{\circ}\text{C}$$

H <sub>2</sub> O:ПЛ, %	Бентонит сазы, %	Г, %	S, %	J	W <sub>бейорг</sub> , %
[H <sub>2</sub> O]:[ПАА] 90:10	0,5	87,8	12,4	3,6	15,52
	1	90	10	3,26	16
	2	92	8	2,95	16,44
	3	95	5	2,44	23,84
[H <sub>2</sub> O]:[ПГЭА] 90:10	0,5	80	20	4,5	14
	1	81	19	4,4	14,5
	2	84	17	4,18	15
	3	85	15	3,93	17
W <sub>бейорг</sub> , % - бейорганикалық заттардың үлесі, S, % - золь-фракция шығымы, J - тігілу дәрежесі, Г, % - гель фракция шығымы					

Температура жоғарылаған сайын гельдердің ісіну дәрежесі (3-кесте) аздап көбейетіні байқалады. Бұл құбылысты түсіндіру үшін гель фазасындағы әсер етуші күштерге температураның әсерін қарастырған жөн. Мүмкіндігінше бұл жағдайда акриламид-саз комплексі ПАА-ның протондонорлық пен протонакцепторлық топтар -COOH, -C(NH<sub>2</sub>)=O, бентонит сазы болса октаэдрлік және тетраэдрлік -ОН топтары бар теріс зарядты бөлшектер [4]. Осы тұрғыдан, ПАА-БС композициясында мүмкін болатын байланыстардың түрі – сутектік байланыстар. Сондай-ақ, ПАА тізбегінің гидрофобты әрекеттесулері де орын алуы мүмкін. Сутектік байланыстар, вандер-ваальс күштері қыздырудың әсерінен үзілетіні белгілі. Бұның нәтижесінде ісіну артуы тиіс. Ал гидрофобтық әрекеттесулер температура жоғарылаған сайын күшейе түседі [4]. Осы екі күштің арақатынасы саздың қорытынды ісіну қасиетін мүмкін етеді. Біздің жағдайда ісіну дәрежесінің өсуі сутектік байланыстар мен вандер-ваальс күштерінің басымдығын көрсететін тәрізді. Бұл мәліметтер полиэлектrolиттік сипаттағы және молекулаларлық сутектік байланыстармен тұрақтанған акриламид-саз комплексінің түзілгендігі туралы болжам жасауға мүмкіндік береді.

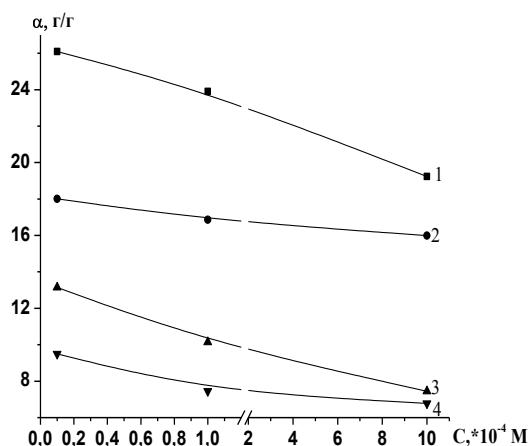
3–кесте. Композициялық гельдердің ішкі – сыртқы факторларға тәуелділігі

H <sub>2</sub> O:ПЛ, %		pH				T, °C				NaCl, M			
		1	3	7	9	25	36,6	45	60	0,1	0,15	0,5	1
[H <sub>2</sub> O]: [ПАА]	ПАА таза	26	25,7	25,1	24,7	24,3	25,2	27,1	29,2	27,4	25,6	15,3	11,9
	1:10	22	17,2	16,8	16,1	22,2	23,5	24,3	25,3	26,9	24,9	14,1	11,3
[H <sub>2</sub> O]: [ПГЭА]	ПГЭА таза	22	21,6	21,3	20,9	17,3	19,2	22,6	25,4	18,2	17,1	15,2	11,3
	1:10	21	18,3	16,9	15,4	16,2	17,9	21,3	23,6	17,1	16,2	13,3	10,6

pH-тың өзгеруі тормен байланысқан гидроксил топтарының диссоциациялау дәрежесіне әсер ету арқылы гелдің ісінуі немесе сығылуын тудырады, осы себепті гель көлеміндегі дәрілік зат молекулаларының диффузия жылдамдығы әсер етеді [5]. Гельдердің байланысу табиғатын білу үшін

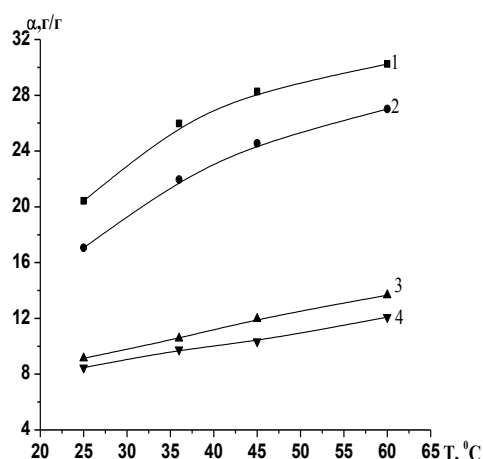
pH ортада зерттеу қызықты болып келеді. Таза полиакриламид бейионогенді полимер болғандықтан оған pH орта көп әсер етпейді, ал саз бөлшектерінің зарядына ортаның pH-ы әсер етеді. Себебі бентонит сазының беті теріс зарядталған екені белгілі. Саз бөлшектерінің бүйірлік және негіздік беттеріндегі қосарлы электр қабатының қасиеттерінің өзгеруімен түсіндіруге болады [5]. 3-кестеде көрініп тұрғандай шыныменде таза гельдердің көлемі қандай ортада да өзгеріске ұшырамайды. Ал композициялық гельдердің pH ортасы қышқылдық ортадан сілтілік ортаға ауысқанда ісіну дәрежелері шамалы төмендейді. Нақтырақ айтсақ, pH=1-де ПАА-БС (10:1) ( $[MBAA]=0,25$  мол.%)  $\alpha=22$  г/г болса, pH=9-да 15,9 г/г тең. Бұл мәліметтер композициялық гельдердің ісіну қасиетіне тек қана полиакриламид, полигидроксиэтилакрилат емес сонымен қатар бентонит сазының үлесі де бар екенін аңғартады. Сонымен, жұмыста синтезделген және зерттелген полимер-сазды композициялық гельдердің бастапқы компоненттерінің бағалы қасиеттерін өз бойларына жинақтаған, өзара үйлесімді, біртекті, суда ісінгіш және термо- және pH-сезімтал материалдар болып табылады.

Болашақта БАЗ тасымалдаушы ретінде қолдану мақсатында жұмыста цетилпиридиний бромидімен (ЦПБ) композицияның әрекеттесу заңдылықтары зерттелді. ЦПБ ерітіндісіндегі композициялық гельдердің ісіну кинетикасы 1-суретте келтірілген. Алдымен көңіл аударатын нәрсе, кинетикалық мәліметтер бойынша шектік ісіну дәрежесі 1-2 тәулікте орнайды. ЦПБ концентрациясының неғұрлым аз болуы ісінгіштік қасиетін арттыратынын, яғни концентрация  $1 \cdot 10^{-5}$  М болған жағдайда ең жоғары ісіну дәрежесін және ЦПБ-нің  $1 \cdot 10^{-3}$  М шамасында ең төменгі ісіну дәрежесі сәйкес келетінін айқын көруге болады. Бұндай заңдылықтың болу себебі зарядталған, әрі полярланған сорбат пен композициялық гелдің арасындағы кулондық әсерлесудің азаюы және көмірсутек тізбектері мен силикаттардың микрокристалдарының дамыған беттері арасындағы Ван-дер-ваальстік әрекеттесуілердің болуы. 2-суретте композициялық гельдердің температураға байланысты ісінгіштігі, құрамында БС-ның мөлшері бар композициялық гельдердің ісінуі таза ПАА және ПГЭА қарағанда төмен. Мысалы, композициялық гел ПАА-БС (10:1 мас. %) үшін  $25^{\circ}\text{C}$  температурада ісіну дәрежесі шамамен  $\sim 17,2$  г/г болса, таза ПАА гелі үшін шамамен  $\sim 20,5$  г/г.



$t=25^{\circ}\text{C}$ ;  $[MBAA]=0,25$  мол. %;  $[ПСК]=1$  мол. %;  
(ПАА таза) (1) (ПАА-БС)=(10:1) (2); (ПГЭА таза) (3); (ПАА-БС) (10:1) (4)

1-сурет. Композициялық гельдердің ісіну дәрежесінің ЦПБ концентрациясына тәуелділігі



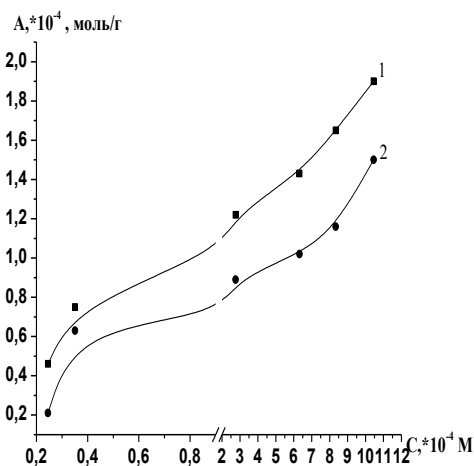
$\tau=5\text{сағ}$ ;  $[MBAA]=0,25$  %;  $[ПСК]=1$  мол. %;  
 $C_{ЦПБ}=1 \cdot 10^{-4}$  моль; (ПАА таза) (1); (ПАА-БС)=(10:1) (2); (ПГЭА таза) (3); (ПГЭА-БС)=(10:1) (4)

2-сурет. ЦПБ ерітіндісінде композициялық гельдердің ісіну дәрежесінің температураға тәуелділігі

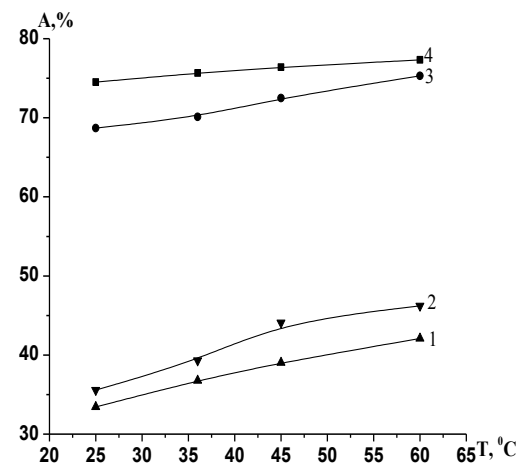
Температура жоғарлаған сайын ЦПБ ерітіндісінде молекулалардың қозғалыс жылдамдығы артатындықтан ісінгіштігі де сәйкесінше артады. Сонымен бірге, температураның артуы композит-ЦПБ арасындағы сутектік байланыстың әлсіреуіне әкеліп, нәтижесінде ісіну қасиеті жоғарлайды. Мысалы, ПАА-БС (10:1 мас. %) гелі үшін  $25^{\circ}\text{C}$  температурада ісіну дәрежесі 17,2 г/г болса,  $60^{\circ}\text{C}$  температурада композиттің ісіну дәрежесі 2 есе артып 25,6 г/г шамасын құрайды. Алынған гельдер теріс зарядты катиондық ЦПБ-мен электростатикалық байланыс арқылы комплекс түзетінін айтуға болады.

Бейионогенді сазды композициялардың беттік активті заттарды тасымалдаушылық қабілетін анықтау үшін гельдерге катиондық ЦПБ иммобилизациялау заңдылықтары сорбциялық әдіспен зерттелінді. Сорбция процесі сорбент пен сорбат арасындағы әртүрлі әрекеттесуші күштер арқылы, осыған сәйкес сорбент қасиетінің өзгерулерімен қатар жүретіні белгілі. ЦПБ-ні сорбциялау барысында болатын өзгерістер және жоғарыда келтірілген теңдік ісіну арқылы сонымен қатар сорбцияның сандық мәндерінен білуге болады. Сорбция УФ-спектроскопия әдістің көмегімен анықталды.

3-суреттен ЦПБ концентрациясы артқан сайын композициялық гельдердің сорбциялық қабілеті азайып, композиттің ісінгіштігі төмендейтінін байқауға болады. ПАА гельдерімен ПГЭА гельдерін салыстырып қарасақ, ПГЭА негізіндегі композициялық гельдердің гидрофобтығы жоғары болғандықтан сорбциялық қабілеті ПАА негізіндегі композициялық гельдерге қарағанда төмен екені байқалады. ЦПБ концентрациясының аз болуы ісінгіштік қасиеттің арттыратынын, яғни концентрация  $1 \cdot 10^{-5}$  М болған жағдайда композициялық гельдердің сорбциялық қабілеті шамамен ПАА-БС (10:1 мас. %) және ПГЭА-БС (10:1 мас. %) сәйкесінше 68 және 34 %, ал  $1 \cdot 10^{-3}$  М шамасында 12 және 6% төменгі ісіну дәрежесі сәйкес келетінін айқын көруге болады. 4-суретте композициялық гельдердің сорбциялық қабілетінің температураға тәуелділігі салынған. Бұл суреттен екі түрлі заңдылықты байқауға болады: біріншісі, температура өскен сайын гельдердің сорбциялану қасиеті артады. Екіншісі, композит құрамындағы бентонит сазының мөлшері көбейген сайын сорбциялық қасиеті артады. Себебі бентонит сазы ЦПБ-ны көп мөлшерде сорбциялауға мүмкіндік береді. Бірінші заңдылыққа тоқтасақ,  $25^{\circ}\text{C}$ -та ПАА-БС (10:1 мас. %) және ПГЭА-БС (10:1 мас. %) гельдері үшін 68,7 және 33,44 % болса,  $60^{\circ}\text{C}$ -та 75,3 және 42,11 %-ға дейін артты. Екінші заңдылыққа келсек, қалыпты температурада ПАА-БС (10:1 мас. %) композиттің сорбциялау мөлшері шамамен 68,7 % болса, ПАА-БС (10:3 мас. %) үшін 74,5 %-ке тең.



$t=25^{\circ}\text{C}$ ; [МБАА] = 0.25 %;  
 (ПСК) = 1 мол. %;  $C_{\text{ЦПБ}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль;  
 (ПАА-БС) = (10:1) (1); (ПГЭА-БС) = (10:1) (2)



(5 сағ); [МБАА] = 0.25 %;  
 (ПСК) = 1 мол. %;  $C_{\text{ЦПБ}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль;  
 (ПАА-БС) = (10:3) (4); (10:1) (3);  
 (ПГЭА-БС) = (10:1) (2); (10:1) (1)

3-сурет. ЦПБ-нің композициялық гельдерде сорбциялануының концентрацияға тәуелділігі

4-сурет. ЦПБ ерітіндісіндегі композициялық гельдердің сорбциясының температураға тәуелділігі

Корта келгенде, бейионогенді композициялық гельдердің сазды негіздегі химиялық тігілген композициялық сорбенттер алынып, оларға цетилпиридиний бромиді сорбцияланды. Композиттердің цетилпиридиний бромидін сорбциялау қабілетіне әр түрлі факторлардың әсері қарастырылды.

### Әдебиеттер

1. Ергожин Е.Е., Акимбаев А.М., Базильбаева С.М., Бектенова Н.А., Ждусупбеков У.Ж. Полимерная композиция на основе природного циолита для получения анионита // Пластические массы. - 2004.- №9.- С.27.

2. Куличихин В.Г., Цамалашвили Л.А., Плотников Е.П., Баранников А.А., Кербер, М.Л., Fischer, H.R. Реологические свойства жидких предшественников нанокмполитов полипропилен – глина // Высокомол. соедин. - 2003. – Т. 45, № 6. - С. 944-954.
3. Бейсебеков М.Қ., Әбілов Ж.Ә. Дәрілік заттардың полимерлік туындылары // Алматы: Қазақ университеті, -2004. - С. 62-76.
4. Бейсебеков М.Қ. Дәрілік препараттарды имобилизациялау // Алматы: Қазақ университеті, -2006. - С. 53-63.
5. Бейсебеков М.Қ. Дәрілік және биологиялық белсенді заттардың полимерлік туындылары // Хим. Ғыл. Док. Дисс. Алматы: КазНУ, -2004. – 294 б.

#### СОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА ГЛИНИСТЫХ ГЕЛЯХ ПОЛИАКРИЛАМИД И ПОЛИ-2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТА

А. Народ, М.М. Бейсебеков, Р.С. Иминова, Ш.Н. Жумагалиева, М.К. Бейсебеков, Ж.А. Абилов

*Синтезированы химически сшитые термочувствительные композиционные гели на основе неионогенных полимеров - полиакриламида, поли-2-гидроксиэтилакрилата и бентонитовой глины. Исследованы физико-химические свойства композитов и их сорбционная способность в отношении поверхностно активных веществ. Установлено, что при увеличении содержания бентонитовой глины уменьшается набухаемость гелей, повышается сорбционная способность.*

#### SORPTION OF SUPERFICIALLY ACTIVE SUBSTANCES ON THE CLAY GELS OF POLYACRYLAMIDE AND POLY-2-HYDROXYETHYLACRYLATE

A. Narod, M.M. Beisebekov, R.S. Iminova, Sh.N. Zhumagalieva, M.K. Beisebekov, Zh.A. Abilov

*Chemically cross-linked termosensitive composite gels on the basis of nonionic polymers – polyacrylamide, poly-2-hydroxyethylacrylate and bentonite clay are synthesized. Physical and chemical properties of composites and their sorption ability concerning superficially active substances (PEAHENS). It is established that at increase maintenance of bentonite clay swelling of gels decreases and raises sorption ability.*

УДК 547.94

#### О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРАЗИДОВ N-АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ОРТОМУРАВЬИНЫМ ЭФИРОМ

О.А. Нуркенов, С.Д. Фазылов, И.В. Кулаков,  
Ж.С. Ахметкаримова, Ж.Б. Сатпаева, Ж.Х. Мулдахметов

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда

*Осуществлено взаимодействие гидразидов N-аминоуксусной кислоты с ортомуравьиным эфиром, приводящее к образованию замещенных 1,3,4-оксадиазолов. Показано, что конденсация гидразида N-d-псевдоэфедриналуксусной кислоты с ортомуравьиным эфиром приводит к образованию (5S,6S)-4,5-диметил-6-фенил-2-морфолина.*

Известно, что многие гидразиды являются не только важными фармакологически активными лекарственными препаратами и проявляют широкий спектр высокой физиологической активности, но и служат исходными синтонами для дальнейших модификаций [1-3]. Как уже было сказано, интерес к химии гидразидов обусловлен в основном тем, что большинство его производных обладают широким спектром физиологической активности, в том числе и выраженной противотуберкулезной активностью [4-7]. Обзор литературных данных показывает, что, несмотря на огромный экспериментальный материал и имеющиеся практические и теоретические аспекты по изучению представленных классов соединений, область их дальнейшего изучения весьма безгранична, и далека до полного завершения.

Модификация исходных гидразидов под действием подходящих реагентов является одним из способов уменьшения их токсичности, а также получения на их основе новых диазогетероциклов. С целью изучения взаимосвязи биоактивности полученного гидразида, а также попытки получения на его основе 1,3,4-оксадиазола была проведена конденсация гидразидов N-морфолинил-, N-1-бензилпиперазинил- и N-d-псевдоэфедриналуксусной кислоты (1-3) с ортомуравьиным эфиром.