6D072100 - Органикалық заттардың химиялық технологиясы мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алуға арналған диссертацияға

АҢДАТПА

Әбутәліп Мүнзия

Сызықты және торлы құрылымды жаңа стимул-сезімтал полимерлердің синтезі, характеристикасы және қолданылуы

Диссертациялық жұмыс Акрил қышқылы (АҚ), N-изопропилакриламид (N-ИПАА) және 2-гидроксиэтил акрилаттың (ГЭА) негізіндегі сызықты және торлы сополимерлерді, гидрофобты түрлендірілген, құрамында төрт түрлі көмірсутекті топтары бар амфифилді поликарбоксибетаиндерді синтездеуге, олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге және сополимерлерді дәрілік заттармен әрекеттесу заңдылықтарын анықтауға және поликарбоксибетаиндерді жоғары парафинды мұнайға присадка ретінде қолдануға негізделген.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Соңғы кездері суда еритін гидрофильді полимерлерге және олардың торлы құрылымды полимерлі гидрогельдеріне ерекше көңіл бөлінуде. Олардың ішінде температура, ортаның pH-ы, иондық күші, электрлік өрісі және т.б. қоршаған орта параметрлерінің өзгеруінен ісінетін немесе жиырылатын стимулсезімтал полимерлер зерттеушілердің ерекше қызығушылығын тудырып отыр. Сыртқы әсердің нәтижесінен жүйе «ақылды» болуы үшін онда макромолекуланың конформациялық күйінің өзгеруіне негізделген немесе олардың ашылған шумақ – ықшамдалған глобула сияқты өзара ауысуына байланысты дағдарыстық құбылыстар – ерітіндіден полимердің тұнбаға түсуі немесе тігілген құрылымдар үшін коллапс болуы шарт. Осындай полимерлердің медицинада, ауыл шаруашылығында, мембраналық технологияда, электроникада, экологиялық мәселелерді шешуде және т.б. жағдайларда кеңінен қолданылуына байланысты, оларды алудың технологиясын жетілдіру өзекті мәселе болып табылады. Осыған орай бір полимерді бірнеше салада қолдану үшін кеңінен зерттелген және қазірдің өзінде өндірісте қолданылып отырған полимерлерді түрлендіру және олардың стимулсезімтал қасиеттерін кеңейту ерекше қызығушылық туғызады.

Бүгінгі күні стимулсезімтал материалдарды жасау бойынша перспективалы бағыттардың бірі полицвиттериондарды қолдану болып табылады. Полицвиттериондар да полиамфолиттер де су ерітіндісінде иондық топтары бар полиэлектролиттер. полиамфолиттердің әрбір қайталанатын буынында катиондық немесе аниондық тобы болады, ал полицвиттериондар- бұл, әр қайталанатын буындарында анионды да катионды да топтары бар полимерлер.

Сондықтан полицвиттериондар өздерінің ерекше қасиеттерімен (реакцияның ұзақтығы, ынталандыруы және т.б.) әртүрлі салаларда, соның ішінде биотехнология, медицина, мұнай өнеркәсібі, суды өңдеу және т.б. қолданылды. Жұмыста ұсынылып отырған гидрофобты түрлендірілген поликарбоксибетаиндер полицвиттериондар тобына жатады.

Ұсынылған жұмыста сыртқы ортаның әсеріне сезімтал полимерлерді алу мақсатында N-изопропилакриламид, 2-гидроксиэтилакрилат және акрил қышқылы негізіндегі сополимерлерді және гидрофобты түрлендірілген алкиламинокротонат-метакрилқышқылы негізіндегі поликарбоксибетаиндер зерттелген.

Жұмыстың мақсаты Акрил қышқылы (АҚ), N-изопропилакриламид (N-ИПАА) және 2-гидроксиэтил акрилаттың (ГЭА) негізіндегі сызықты және торлы сополимерлерді және гидрофобты түрлендірілген, құрамында төрт түрлі көмірсутекті топтары бар амфифилді поликарбоксибетаиндерді синтездеп алу және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу. Сополимерлердің дәрілік заттармен әрекеттесу заңдылықтарын анықтау және оларды дәріні тасымалдаушы ретінде пайдалану және поликарбоксибетаиндерді жоғары парафинды мұнайға присадка ретінде қолдану мүмкіндігін қарастыру.

Жұмыста зерттеу мақсатына сәйкес келесідей міндеттер қойылды:

- АҚ-N-ИПАА-ГЭА негізіндегі сызықты және торланған сополимерді синтездеудің оңтайлы шарттарын анықтап, олардың құрылымын, физика-механикалық, химиялық қасиеттерін әр түрлі озық зерттеу әдістерін пайдаланып анықтау.
- АҚ-N-ИПАА-ГЭА негізіндегі стимулсезімтал сополимерлердің дәрілік заттармен әрекеттесу заңдылықтарын зерттеу және иммобилизацияланған гидрогельдердің бактерияға қарсы қасиетін анықтау.
- Алкиламинокротонаттарды синтездеп, құрамындағы енамин және имин таутомерлік формасын бөліп алып, құрлымын,құрылысын анықтау.
- Гидрофобты түрлендірілген, құрамында төрт түрлі көмірсутекті топтары бар амфифилді поликарбоксибетаиндерді RAFT полимерлеу әдісі арқылы синтезеп алу және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.
- Поликарбоксибетаиндерді жоғары парафинді мұнайлардың кристалдануын бәсеңдету мақсатында присадка ретінде қолдану.

Зерттеу нысандары: АҚ-N-ИПАА-ГЭА негізіндегі суда еритін және суда ісінетін стимулсезімтал сополимерлер; алкиламинокротонаттар: поли(метакрил қышқылы – октиламино-кротонат) П(МАҚ−ОАКРО), поли(метакрил қышқылы – додециламино-кротонат) П(МАҚ−ДАКРО), поли(метакрил қышқылы – тетрадециламино-кротонат) П(МАҚ−ТАКРО) және поли(метакрил қышқылы – гексадециламино-кротонат) П(МАҚ−ГАКРО) негізіндегі поликарбоксибетаиндер.

Зерттеу пәні. АҚ-N-ИПАА-ГЭА негізіндегі жаңа суда еритін және суда ісінетін стимулсезімтал сополимерлердің және гидрофобты түрлендірілген, құрамында төрт түрлі көмірсутекті топтары бар амфифилді поликарбоксибетаиндердің физика-химиялық қасиеттері; әртүрлі құрамдағы сополимерлердің фазалық ауысуы; дәрілік заттармен тігілген сополимерлердің комплекстүзудің негізгі заңдылықтары және оларды тасымалдаушы ретінде пайдалану және поликарбоксибетаиндерді жоғары парафинды мұнайға присадка ретінде қолдану мүмкіндігі.

Зерттеу әдістері. Жұмыста негізгі физика-химиялық зерттеу әдістері Фурье түрлендіргішімен ИҚ-спектроскопия, УК-спектроскопия, ^{1}Н ЯМР- және ^{13}С-ЯМР-спектроскопия, термогравиметриялық талдау (ТГТ), дифференциалды сканерлеу

калориметрия (ДСК), турбидиметрия, гравиметрия, жарықтандыратын электрондық микроскопия, потенциометрия, динамикалық жарықшашырату және зета-потенциал, сканерлеуші электронды микроскопияда қолданылды.

Зерттеу деректанулық база және материалдары стимулсезімтал және цвиттерионды полимерлер мен гидрофобты түрлендірілген полибетаиндер және олардың қолданылу саласы бойынша, сонымен қатар аталмыш зерттеу жұмысына қатысты өзге де жаратылыстану саласы бойынша 156 әдебиет көздерін құрайды.

Ғылыми жаңалығы.

Алғаш рет Акрил қышқылы (АҚ), N-изопропилакриламид (N-ИПАА) және 2-гидроксиэтил акрилаттың (ГЭА) негізіндегі сызықты және торланған сополимерлер заттық инициролеу жолымен радикалды полимерлену арқылы алынды. Алынған АҚ-N-ИПАА-ГЭА сызықты сополимерлерінің сулы ерітінділерінің әр түрлі температура мен pH-та фазалық ауысуы турбидиметриялық әдіспен зерттелді. Температураның өсуімен жүйенің бұлыңғырлығы күшейетіндігі байқалды және ол сонымен қатар ортаның pH-на тәуелді екені айқындалды.

АҚ-N-ИПАА-ГЭА сополимерлерінің физика-химиялық қасиеттерін катетометр әдісімен зерттегенде, жаңа полимерлі гидрогельдерге термоиндуцирленген коллапс, яғни температураның жоғарлауымен ісіну көлемінің қатынастарының күрт өзгеруі тән және ол сонымен қатар ортаның pH-на тәуелді екені айқындалды.

Алғаш рет жұмыста сызықты және торланған АҚ-N-ИПАА-ГЭА сополимерлерін дәрілік затты тасымалдаушы ретінде қолдану мақсатында, оның дәрілік заттармен әрекеттесу заңдылықтары зерттелді. Дәрілік заттармен иммобилизацияланған гидрогельдердің белсенділігі ашытқы тектес стафилокок саңырауқұлақтарының өсуін тежеу дәрежесі арқылы анықталды. Суда ісінген гидрогельдердің ішінде тек құрамында АҚ 10% мономерлік буыны бар гидрогельдер ғана белсенділік көрсететіні, ал линкомицин және гентамицин ерітінділерін сіңірген гидрогельдер микробқа қарсы ерекше белсенділік көрсететіні анықталды.

Алкиламинокротонаттар синтезделіп, алғаш рет құрамындағы енамин және имин таутомерлік формасы ЖҚХ және колонналы хроматография әдісі арқылы бөлініп алынып, олардың құрылымы мен функционалды топтары H^1-ЯМР, ИҚ спектрлік әдістер арқылы талдау жасалынып анықталды. Бөлініп алынған енамин формасы төрт түрлі поли(алкилдендірілген аминокротонат − метакрил қышқылы) полимерін синтездеуге қолданылды

Алғаш рет гидрофобты түрлендірілген, құрамында төрт түрлі көмірсутекті топтары бар амфифилді поликарбоксибетаиндер: П(МАҚ−ОАКРО), П(МАҚ−ТАКРО), П(МАҚ−ДАКРО) және П(МАҚ−НАКРО), RAFT полимерлеу әдісі арқылы синтезделіп алынды. Синтезделіп алынған поликарбоксибетаиндердің молекулалық массасы гель өтімді хроматография, H^1-ЯМР және ИҚ спектрометрлер көмегімен құрылымы поликарбоксибетаиндерге сәйкес болатындығы анықталды. Амфифильді поликарбоксибетаиндердің изоэлектірлік нүктесі зета потенциалды өлшеулер арқылы анықталды.

Алғаш рет гидрофобты түрлендірілген поликарбоксибетаиндердегі өздігінен шоғырланған агрегаттардың құрылымы pH-тың өсуіне байланысты сфералық күйден өзек тәрізді күй арқылы, терек тәрізді күйге дейін өзгеретіні ЖЭМ көмегімен анықталды.

Алғаш рет жұмыста алынған гидрофобты түрлендірілген поликарбоксибетаиндер жоғары парафинді мұнайлардың кристалдануын бәсеңдету мақсатында присадка ретінде ұсынылды.

Жұмыстың теориялық маңыздылығы. Алғаш рет АҚ-N-ИПАА-ГЭА негізінде алынған сызықты және тігілген сополимерлердің қажетті фазалық ауысу температурасын макротізбектегі гидрофобты және гидрофильді буындардың арақатынасын түрлендіру арқылы алуға болатындығы дәлелденген. Сонымен қатар алғаш рет синтездеп алынған алкиламинокротонаттардан енамин және имин таутомерлік формаларын жұқа қабатты және колонналы хроматография әдістері арқылы бөліп алу әдісі және олардан гидрофобты түрлендірілген, құрамында төрт түрлі көмірсутекті топтары бар амфифилді поликарбоксибетаиндерді алудың жаңа жолдары ұсынылған.

Зерттеудің практикалық маңыздылығы. Алынған АҚ-N-ИПАА-ГЭА негізіндегі сополимерлерді дәрілік затты бақылап бөлетін макромолекулалық терапевтикалық жүйе жасауда қолдануға перспективті материал ретінде және гидрофобты түрлендірілген поликарбоксибетаиндерді жоғары парафинді мұнайлардың кристалдануын бәсеңдету мақсатында присадка ретінде қолдану.

Қорғауға шығарылатын негізгі ережелер:

- ГЭА-ның, АҚ-ның, гидрофильді мономерлерімен Н-ИПАА-ның гидрофобты сомономерлерінің сополимерленуін қолдану АҚ-N-ИПАА-ГЭА сополимерлерінің қажет термосезімтал және pH-сезімтал қасиеттеріне ие болуға мүмкіндік береді, сонымен макротізбек құрамында гидрофильді және гидрофобты буындардың қатынасын түрлендіру арқылы термоиндукцирленген фазалық ауысу параметрлерін ортаның pH-ына қарай тиімді реттеуге болады;
- АҚ-N-ИПАА-ГЭА гидрогелдерінде дәрілік затты иммобилизациялау үрдісі сутектік байланыстар мен гидрофобты әрекеттесудің комплекстүзумен жүреді, ал алынған поликомплекстер СПЛ-ДЗ бактерияға қарсы қасиеттерге ие;
- Алкиламинокротонаттарды синтездеп, құрамындағы енамин және имин таутомерлік формасын бөліп алуға болады;
- RAFT полимерлеу әдісі арқылы синтездеп алынған гидрофобты түрлендірілген амфифилді поликарбоксибетаиндердің сулы ерітіндісіндегі өздігінен шоғырланған агрегаттардың құрылымы pH-тың өсуіне байланысты сфералық күйден өзек тәрізді күй арқылы, терек тәрізді күйге дейін өзгереді;
- Гидрофобты түрлендірілген поликарбоксибетаиндер жоғары парафинді мұнайлардың кристалдануын бәсеңдету мақсатында присадка ретінде ұсынуға болады.

Диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері 13 ғылыми жұмыста жарияланды, оның ішінде:

- 4 мақала Scopus базасының құрамына кіретін халықаралық ғылыми журналда, оның ішінде 2 мақала Thomson Reuters базасына кіретін, ретейнгісі жоғары дәрежелі америка химия қоғамының (ACS) Langmuir журналында;

- 5 мақала ҚР БҒМ БҒСБК белгілеген республикалық басылымдарда);
- 4 баяндама тезистері халықаралық ғылыми конференциялар мен симпозиумдарда.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі.

Диссертация машинамен басылған мәтіннің 111 бетіне жазылған және кіріспеден, 4 бөлімнен, қорытындыдан, 17 кестеден, 56 суреттен, 156 қолданылған әдебиеттер тізімнен тұрады.

Диссертациялық зерттеу нәтижелері бойынша төмендегідей қорытынды жасауға болады:

Алғаш рет Акрил қышқылы (АҚ), N-изопропилакриламид (N-ИПАА) және 2-гидроксиэтил акрилаттың (ГЭА) негізіндегі сызықты және торланған сополимерлер радикалды полимерлену арқылы алынды. Алынған АҚ-N-ИПАА-ГЭА сызықты сополимерлерінің сулы ерітінділерінің әр түрлі ортада (температура, pH) фазалық ауысуы турбидиметриялық әдіспен зерттелді. Сополимердегі Н-ИПАА-ның гидрофобты мөлшерінің артуы фазалық ауысу температурасының төмендеуіне, ал акрил қышқылының артуы ондағы карбоксил топтарының иондануының салдарынан термосезімталдықтың жойылуына әкелетіндігі анықталды.

Алғаш рет үшөлшемді сополимерлеудің басты заңдылықтары золь-гель талдау және гравиметрия әдістерімен зерттелді. АҚ-N-ИПАА-ГЭА сополимерлерінің гидрогельдерінің судағы және спирттегі бірқалыпты ісіну дәрежесі (α) АҚ-ның бастапқы мономерлік қоспадағы мөлшеріне тәуелді екені көрсетілді. Жаңа полимерлі гидрогельдерге термоиндуцирленген коллапстың тән және ол сонымен қатар ортаның pH-на тәуелді екені айқындалды. Алынған сополимерлердің физика-механикалық қасиеттері термогравиметриялық талдау арқылы анықталып, сканерлеуші электронды микроскопиялық әдіспен алынған сополимерлердің морфологиясы, яғни үйлесімділігі зерттелді.

Алғаш рет сызықты және торланған АҚ-N-ИПАА-ГЭА сополимерлерін дәрілік затты тасымалдаушы ретінде қолдану мақсатында, оның дәрілік заттармен әрекеттесу заңдылықтары зерттелді. Дәрілік заттар ретінде линкомицин және гентамициннің сулы ерітінділері алынды. Зерттеу барысында барлық суда ісінетін полимерлердің үлгілері үшін натрий хлориді мен гентамицинге қарағанда линкомицинде қосымша ісінетіні анықталды. Дәрілік заттармен иммобилизацияланған гидрогельдердің белсенділігі ашытқы тектес стафилококк саңырауқұлақтарының өсуін тежеу дәрежесі арқылы анықталды. Суда ісінген гидрогельдердің ішінде тек құрамында АҚ 10% мономерлік буыны бар гидрогельдер ғана белсенділік көрсететіні, ал линкомицин және гентамицин ерітінділерін сіңірген гидрогельдер микробқа қарсы ерекше белсенділік көрсететіні анықталды.

Алғаш рет енамин және имин таутомерлік формалары синтезделген алкиламинокротонаттардан жұқа қабатты және колонналы хроматография әдістері арқылы бөлініп алынып, олардың құрылымы мен функционалды топтары H^1-ЯМР, ИҚ спектрлік әдістері арқылы талдау жасалынып анықталды. Бөлініп алынған

енамин формасы төрт түрлі поли(алкилдендірілген аминокротонат − метакрил қышқылы) полимерін синтездеуге қолданылды.

Алғаш рет гидрофобты түрлендірілген, құрамында төрт түрлі көмірсутекті топтары бар амфифилді поликарбоксибетаиндер: поли(метакрил қышқылы – октиламино-кротонат) П(МАҚ−ОАКРО), поли(метакрил қышқылы – додециламино-кротонат) П(МАҚ−ДАКРО), поли(метакрил қышқылы – тетрадециламино-кротонат) П(МАҚ−ТАКРО) және поли(метакрил қышқылы – гексадециламино-кротонат) П(МАҚ−ГАКРО) RAFT полимерлеу әдісі арқылы синтезделіп алынды. Алынған поликарбоксибетаиндердің құрылымы H^1-ЯМР және ИҚ спектрометрлер көмегімен зерттеліп, олардың поликарбоксибетаиндерге сәйкес болатындығы анықталды. Молекулалық массасы гель өтімді хроматография арқылы зерттеліп, $M_г$ – 20000-30000 г/моль, ал полидисперістілігі 1-2 болатындығы анықталды. Амфифильді поликарбоксибетаиндердің изоэлектірлік нүктесі динамикалық жарықшашырату және зета потенциал әдістері арқылы анықталып, pH 1-2 құрайтыны көрсетілді.

Алғаш рет гидрофобты түрлендірілген поликарбоксибетаиндердегі өздігінен шоғырланған агрегаттардың құрылымы pH-тың өсуіне байланысты сфералық күйден өзек тәрізді күй арқылы, терек тәрізді күйге дейін өзгеретіні ЖЭМ көмегімен анықталды. Нәтижесінде алынған көрініс, поликарбоксибетаиндердегі: П(МАҚ−ОАКРО), П(МАҚ−ТАКРО), П(МАҚ−ДАКРО) және П(МАҚ−НАКРО), ұзын көмірсутекті молекулалар арасындағы гидрофобтық әрекеттесулер - ұзын тізбекті көмірсутекті молекулалардың кристалдануының жаңа ұғымын қалыптастыруына дәлел бола алатыны анықталды.

Алғаш рет алынған гидрофобты түрлендірілген поликарбоксибетаиндер жоғары парафинді мұнайлардың кристалдануын бәсеңдету мақсатында присадка ретінде ұсынылды. Мұнай моделі ретінде декан және парафин ($C_{24}H_{50}$, $C_{36}H_{74}$) жүйесі қолданылды. Зерттеу барысында жүйеде кристалдардың шөгуі мен тұтқырлығының өзгерісі байқалды және ол поликарбоксибетаиндердегі ұзын тізбекті көмірсутектердің күшті гидрофобты әрекеттесулер және цвиттериондық топтардың кристалдану үрдісін өзгертуге қабілеттілігімен түсіндірілді. Амфифилді поликарбоксибетаиндердің өздігінен шоғырлануы және олардың көмірсутек молекулаларымен байланысы, оларды наномедицинадан бастап мұнай саласына дейінгі өнеркәсіп аймақтарында әлеуетті қолданылуы туралы құнды ақпарат беретіні көрсетілді.

Қойылған міндеттерді шешудің толықтығын бағалау.

Алға қойған мақсаттар мен міндеттердің толық шешімі АҚ-N-ИПАА-ГЭА -ның сызықты және тігілген құрылымының жаңа стимулсезімтал сополимерлері мен гидрофобты түрлендірілген амфифилді поликарбоксибетаиндерді алу, олардың фазалық ауысуының негізгі заңдылықтарын орнату, алынған сополимердің дәрілік заттармен комплекстүзу заңдылықтарын зерттей отырып оларды медицинаға практикалық қолдану және поликарбоксибетаиндердің жоғары парафинді мұнайлардың кристалдануын бәсеңдету мақсатында присадка ретінде қолдану мүмкіндігін анықтау арқылы жүзеге асты.

Диссертациялық жұмыс ұсынған шешімнің техникалық – экономикалық тиімділігін бағалау. Келтірілген диссертациялық жұмыс аясында

ұсынылған шешімдер дәрілік заттарды тасымалдаушылары ретінде пайдалану үшін АҚ-N-ИПАА-ГЭА негізінде алынған сополимерлерді алу негізіне жатады. Гидрофобты түрлендірілген поликарбоксибетаиндер жоғары парафинды мұнайға присадка ретінде пайдаланылуы мүмкін.