

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 81 – 86

**STUDY OF PHYSIC-CHEMICAL PROPERTIES
OF POLYCOMPLEXES BASED ON PLURONIC*****A.B. Myrzabek, A.K. Toktabayeva, A.M. Tumabayeva**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: ansa_9393@mail.ru

Keywords: Pluronic F127, polyacrylic acid, temperature sensitivity, complexation.

Abstract. The aim is to study the complexation of laws based on the Pluronic and polyacrylic acid, and the study of their physical and chemical properties. Polycomplexes firstly were obtained on the basis of polyacrylic acid and Pluronic. By IR spectroscopy it was identified functional groups of polycomplexes. With the potentiometer methods, turbidimetry, viscometry there were studied the basic laws of interaction with Pluronic polyacrylic acid in an aqueous solution. It was determined the formation of interpolymer complexes stabilized by a cooperative system of hydrogen bonds. With the help of physical and chemical methods of investigation it was studied the effect of molecular weight of the polymer in the complexation process. It was defined the value of the critical pH complexation PAK-Pluronic using turbidimetric titration. The dependence of the monomer concentration of the critical pH complexation was researched. Also, with increasing concentration of value rN_{crit} solution is shifted to higher pH. The study of physic-chemical properties of polycomplexes it has been suggested their use in medicine as carriers of drugs

ӘОЖ 541.64

**ПЛЮРОНИК НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИМЕРЛІ КОМПЛЕКСТЕРДІҢ
ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ****А.Б. Мырзабек, Ә.Қ. Тоқтабаева, А.М. Тумабаева**

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

Түйін сөздер: Плюроник F127, полиакрил қышқылы, дағдарыстық рН, термосезімталдық, комплекстүзілу.

Аннотация. Жұмыстың мақсаты плюроник пен полиакрил қышқылы негізіндегі полимерлі комплекстер түзілу заңдылықтары мен физика-химиялық қасиеттерін зерттеу болып табылады. Алғаш рет плюроник пен полиакрил қышқылы негізіндегі комплекстер алынды. ИҚ-спектроскопия әдісі арқылы поликомплексдердің құрамындағы функционалды топтар анықталды. Потенциометрия, турбидиметрия, вискозиметрия әдістерінің көмегімен сулы ерітінділерде плюроник пен полиакрил қышқылының әрекеттесуінің негізгі заңдылықтары зерттелді. Су текті байланыстардың кооперативті жүйесімен тұрақтандырылған интерполимерлі комплекстердің (ИПК) түзілуі анықталды. Физика-химиялық зерттеу әдістерімен полиакрил қышқылының әр түрлі молекулалық массасының комплекс түзілу процесіне әсері зерттелді. Турбидиметрлік зерттеу әдісімен ПАҚ-плюроник негізіндегі комплекстің түзілуінің критикалық рН мәні анықталды. Бастапқы мономерлік қоспадағы мономерлердің концентрациясының өзгерісінің комплекс түзілудің критикалық рН мәніне әсері зерттелінді, сонымен қатар ерітіндінің концентрациясының артуымен rN_{crit} мәні рН-тың мәнінің үлкен аумағына жылжитындығы анықталды. Алынған полимерлі комплекстердің физика-химиялық қасиеттерін зерттей келе, оларды болашақта медицинада дәрілік заттарды тасымалдағыш ретінде қолдану мүмкіндігін болжауға болады.

Кіріспе. Соңғы он жылдықта макромолекуласының құрылымында гидрофильді және гидрофобты топтары бар дифильді полимерлерге қызығушылық артты. Суда еритін мұндай

полимерлер гидрофобтық әрекеттесулер нәтижесінде сулы ерітінділерде мицелла тәріздес құрылым түзе отырып өздігінен ұйымдасуға қабілеттілік танытады [1]. Сонымен қатар дифильді полимерлер әдетте беттік белсенділік қасиетке ие, фазалардың бөліну шекарасына жеңіл адсорбцияланып беттің қасиеттерін өзгертеді. Сондай-ақ суда еритін және суда ісінетін дифильді полимерлерді алдын ала бағдарламаланған түрдегі температураның аз ғана өзгерістеріне сезімталдық танытатын термосезімтал материалдарға жатқызуға болады [2]. Сызықты полимерлер үшін бұл эффект температура жоғарылағанда сулы ерітінділерінің фазалық шекарасында байқалады, ал торлы полимерлер үшін коллапс-деколлапс кезінде байқалады.

Термосезімтал полимерлердің интерполимерлі комплекс (ИПК) түзе отырып сулы ерітінділерде поликарбон қышқылдармен әрекеттесу үрдісінің физика-химиялық сипаты зерттеушілер тарапынан ерекше қызығушылық тудыруда. Мұндай поликомплекс ерекше физика-химиялық қасиеттерге ие және фармацевтика, медицина, биотехнология, мембраналық технология сияқты әр түрлі салаларда қолданылады [3]. Осыған орай стимулсезімтал қасиеттерге ие жаңа полимерлерді құру мен олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

Жұмыста этиленоксид пен пропиленоксид сополимерінің (плюрониктің) полиакрил қышқылымен комплекс түзілу заңдылықтары зерттелді.

Тәжірибелік бөлім

Плюроник F127 - (Sigma-Aldrich, АҚШ) полиэтиленоксид пен полипропиленоксид блок сополимері қосымша тазалаусыз қолданылды. EO₁₀₀ PO₆₅ EO₁₀₀ FW- 12600

Полиакрил қышқылы (ПАК) - (Sigma-Aldrich, АҚШ). Молекулалық массасы 100000, 250000, 450000, 750000 қосымша тазалаусыз қолданылды.

Натрий хлориді, натрий гидроксиді, хлорсутек қосымша тазалаусыз қолданылды.

Потенциометрлік титрлеу және полимер ерітінділері мен олардың негізіндегі комплекс рН-ын сандық иономер «Ion Meter 3345» («Jenway», Германия) құрылғысында 20 °С температурада анықталған. Температура «Funke Medingen» (Германия) термостатының көмегімен реттелген. рН 0,1М тұз қышқылы мен натрий гидроксидінің аздаған мөлшерін қосу арқылы реттелген.

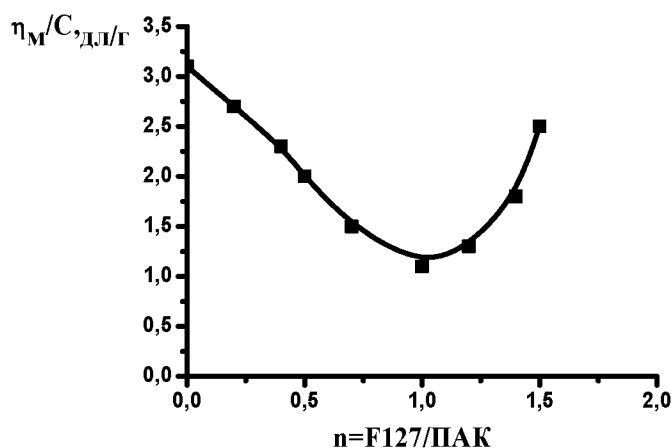
Полимерлер ерітінділерінің термосезімталдылығы және олардың ПАК-пен комплекстері турбидиметриялық әдіспен $\lambda = 400$ нм толқын ұзындығында «UV-2401-PC Shimadzu» (Жапония) спектрофотометрінде, ортаның рН өзгерту арқылы жүргізілді. Температура кюветтердің термоэлектронды бақылағышы («CPS-240A Shimadzu», Жапония) көмегімен реттеліп отырды.

Сополимерлердің құрамындағы функционалды топтарды анықтау мақсатында бастапқы заттардың және F127-ПАК сополимерінің инфрақызыл спектрлері 4000-400 см⁻¹ аралығында Nicolet 6700 (Thermo Electron, АҚШ) ИҚ-Фурье-спектрометрінде түсірілді. Сорбент үлгілері КВг тұзымен араластырылып, таблеткаға пресстелді. Оған ИҚ-спектрометрінде анализ жүргізілді.

Үлгілердің термогравиметриялық талдауы «SETARAM Instrumentation» (Калюир, Франция) қондырғысында 5 К/мин жылдамдығымен қыздыра отырып, 25-500°С аралығында жүргізілді.

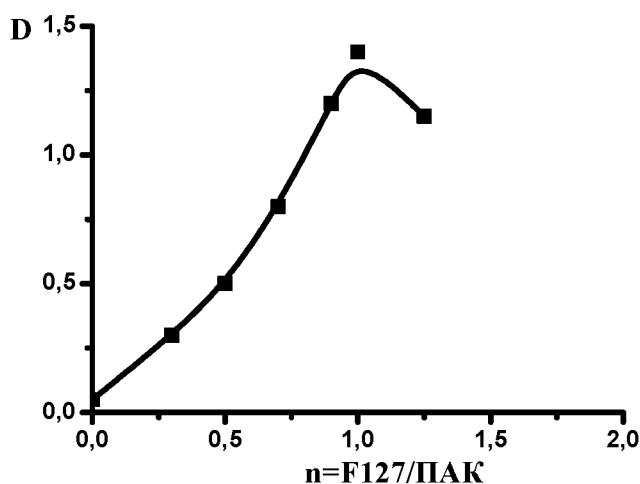
Нәтижелер және оларды талдау

Плюроник F127 мен ПАК жүйесіндегі поликомплекс ерітінділерінің түзілуін зерттеу вискозиметрия (1-сурет) және турбидиметрлік титрлеу (2-сурет) әдістерінің көмегімен жүргізілген. ПАК ерітіндісінен плюроник ерітіндісімен вискозиметрлік титрлеу қисығында келтірілген тұтқырлық мәні минимум арқылы өтетінін айқын көруге болады. Ал, турбидиметриялық титрлеу қисықтарында керісінше плюроник мөлшері артқан кезде оптикалық тығыздықтың максимум арқылы өтетінін байқауға болады. ПАК ерітіндісіне плюроникті қосқанда байқалатын тұтқырлық пен оптикалық тығыздықтың өзгерістері сутектік байланыстар жүйесімен тұрақтандырылған компактты құрылымды гидрофобты интерполимерлі комплекстер (ИПК) қалыптасуы арқылы жүретін макромолекулалық әрекеттесулерге тән құбылыстар [4]. Сонымен қатар, титрлеу қисықтарындағы экстремумдарға сәйкес келетін әрекеттесуші компоненттердің қатынасы ИПК құрамына сәйкес келеді. Алынған нәтижелерден турбидиметрлік және вискозиметрлік титрлеу қисықтарындағы экстремумдар компоненттердің бірдей қатынасында орналасқан және 1:1 қатынасына сәйкес келеді.



$C_{\text{ПОЛИМЕР}}=0,01 \text{ M}$; $M_w(\text{ПАК})=100000$; $\text{pH}=4,5$.

1 сурет – ПАҚ сулы ерітінділерінің Плуорониктің ерітіндісімен вискозиметрлік титрлеу қисығы



$C_{\text{ПОЛИМЕР}}=0,01 \text{ M}$; $M_w(\text{ПАК})=100000$; $\text{pH}=4,5$.

2 сурет – ПАҚ сулы ерітінділерінің Плуорониктің ерітіндісімен турбидиметрлік титрлеу қисығы

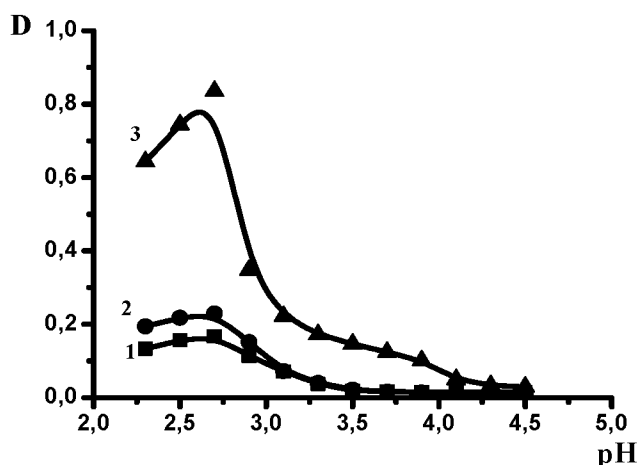
Жұмыстың барысында әрекеттесуші полимерлер арасында сутектік байланыстың түзілуін дәлелдеу мақсатында, ИПК түзілуі жөнінде ақпараттық мағлұмат беретін және кең тараған әдістердің бірі ИҚ-спектроскопия қолданылды. Ол үшін бастапқы полимерлік компоненттердің және ПАҚ пен плуорониктің әрекеттесуі нәтижесінде түзілген комплекстің, ИҚ спектрлері түсірілді. Алынған спектрлердегі сипаттамалық жолақтар туралы мәліметтер 1-кестеде жинақталған. Кестеде келтірілген сипаттамалық жұту жолақтарының спектрлері туралы мәліметтерге сүйенетін болсақ, түзілген поликомплексің құрамына бастапқы компоненттерге тән функционалды топтар енген. Сонымен қатар, поликомплекс үшін тән жұту жолақтарының спектрлері бастапқы полимерлер үшін алынған сипаттамалық жұту жолақтарымен салыстырғанда ығысқанын байқауға болады. Алынған спектрлердің мұндай сипаты ПАҚ пен Плуорониктің әрекеттесу нәтижесінде сутектік байланыстар жүйесімен тұрақтандырылған интерполимерлі комплекс түзілетінін дәлелдейді.

Барлық спектрлер бөлме температурасында $4000-400 \text{ см}^{-1}$ диапазонында алынған. 1-кестеде көрсетілгендей, $1084,2 \text{ см}^{-1}$ және $1168,2 \text{ см}^{-1}$ шыңдары жай эфирлер, диалкил эфирлері (-CH₂-O-CH₂-) сәйкес келеді. $1343,9 \text{ см}^{-1}$ толқын саны сәйкесінше О-Н деформациялық топтарын сипаттайды. $3448,4 \text{ см}^{-1}$ толқын саны О-Н валентті топтарын сипаттайды. Ал, $2533,0 \text{ см}^{-1}$ толқын саны сәйкесінше О-Н валентті карбон қышқылдары топтарын сипаттайды.

1-кесте – ПАҚ, F127, ПАҚ-F127 ИК спектрлерінің шыңдарының мәні

Функционалды топтар	Сипаттамалық толқын ұзындығы, см ⁻¹		
	ПАҚ	Плюроник F127	ПАҚ - F127
С-О валентті жай эфирлер, диалкил эфирлері (-CH ₂ -O-CH ₂ -)	1041,5	1099,3	1084,2 1168,2
О-Н деформациялық	1405,2 1446,1	1341,9 1359,5	1343,9
О-Н валентті	3485,1	-	3448,4
О-Н валентті карбон қышқылдары	2541,2	-	2533,0

Жұмыста иондалмайтын полимер-ПАҚ жүйесінің комплекстүзуінің сапалық критеріі ретінде қолданылатын комплекстүзудің дағдарыстық рН мәні (рН_{дағд}) анықталды. 3, 4-суреттерден көрініп отырғандай плюроник пен ПАҚ ерітінділерінің комплекс құрамына сәйкес алынған эквимольарлы қоспаларының қышқылдығы артқанда ИПК түзілу эффективтілігі жоғарылау салдарынан бастапқы полимерлермен салыстырғанда гидрофобтылығы жоғары болатын поликомплектің агрегациялану жүреді де, нәтижесінде оптикалық тығыздықтың артуы байқалады. Алынған нәтижелерден ПАҚ-тың молекулалық массасының артуымен рН_{дағд} жоғары мәндер аймағына қарай ауытқиды, бұны ПАҚ макромолекулаларының комплекстүзуге қабілеттілігінің жоғарылауымен түсіндіруге болады. Сонымен қатар, полимерлердің әр түрлі концентрацияларында алынған нәтижелерді салыстыратын болсақ, концентрация артқан сайын оптикалық тығыздықтың ауытқу амплитудасы да артатынын байқауға болады. Бұл молекулааралық әрекеттесулердің тиімділігінің артуымен түсіндіріледі.



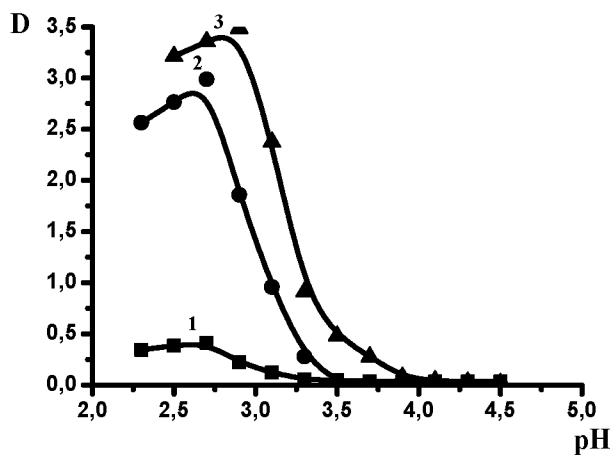
[ПАҚ]=[F127]=0,01 M; M_w(ПАҚ) = 100000 (1); 250000 (2); 450000 (3) рН=4,5

3 сурет – Әр түрлі молекулалық массалы ПАҚ-F127 қоспаларының оптикалық тығыздықтарының ортаның рН-на тәуелділігі

Полимерлердің жеке температуралық сипаттамалары мен құрылымы арасында тығыз байланыс болатыны белгілі. Полимердің құрылымына қарап, оның термотұрақтылығы туралы қорытындылар жасауға болады. Жұмыста алынған плюроник F127 мен ПАҚ негізінде алынған үлдір мен 75000-дық ПАҚ-ның термогравиметриялық талдау (ТГТ) әдісінің көмегімен термиялық талдау жүргізіліп, термиялық ыдырау қисықтары алынды.

Термогравиметриялық талдау (ТГТ) полимерлердің құрылымын дәлелдеу үшін тиімді болып келетін термиялық талдау әдісі болып табылады [5]. ПАҚ үшін алғашқы ыдырау температурасы 89,44-121,14⁰С-қа, ал F127 мен ПАҚ негізінде алынған үлдір үшін бұл мәндер 47.74-113.77⁰С –қа тең болды (2-кесте). Бұл температуралар дегидратация үрдісіне сәйкес келеді деп болжауға болады. Ал, екінші ыдырау температуралары 190,33-289,86⁰С (ПАҚ), 188.24-288.61⁰С –қа сәйкес

келеді. Кестеден көріп отырғандай, F127 мен ПАҚ негізінде алынған үлдірдің біріншілік және екіншілік термиялық көрсеткіштері ПАҚ-пен салыстырғанда төмен, термиялық тұрақтылығы нашар деп қорытындылауға болады. Ал үшіншілік ыдырау температураларында 311,14-481,02 (ПАҚ), 313.68-500.18 (F127 мен ПАҚ) тең және F127 мен ПАҚ негізінде алынған үлдірдің термиялық көрсеткіштері ПАҚ-пен салыстырғанда жоғары мәнге ие болды.



[ПАҚ]=[F127]=0,05 M; $M_w(\text{ПАҚ}) = 10000$ (1); 250000 (2); 450000 (3); pH=4,5;

4 сурет – Әр түрлі молекулалық массалы ПАҚ-F127 қоспаларының оптикалық тығыздықтарының ортаның pH-на тәуелділігі

2-кесте. F127 мен ПАҚ негізінде алынған үлдір мен $M_w=75000$ ПАҚ-ның деструкциялану үрдісінің термиялық көрсеткіштері

	Ыдырау температуралары, °C	Масса азаюы, г	Масса азаюы, %
ПАҚ	89,44-121,14	-0,16	-1,717
	190,33-289,86	-1,616	-17,378
	311,14-481,02	-2,882	-30,985
F127 мен ПАҚ	47.74-113.77	-0,498	-3,192
	188.24-288.61	-1.787	-11,452
	313.68-500.18	-7,545	-48,363

Қорытынды. Алғаш рет пльороник пен полиакрил қышқылы негізіндегі полимерлі комплекстер алынып, поликомплексің түзілу заңдылықтары зерттелінді. Физика-химиялық зерттеу әдістері көмегімен полиакрил қышқылының әр түрлі молекулалық массасының комплекс түзілу процесіне әсері қарастырылды.

Турбидиметрлік зерттеу әдісімен ПАҚ-пльороник негізіндегі комплексің түзілуінің критикалық pH мәнін анықталды.

Бастапқы мономерлік қоспадағы мономерлердің концентрациясының өзгерісінің комплекс түзілудің критикалық pH мәніне әсері зерттелінді, сонымен қатар ерітіндінің концентрациясының артуымен $pH_{\text{крит}}$ мәні pH-тың мәнінің үлкен аумағына жылжитындығы анықталды.

ӘДЕБИЕТ

[1] Бектуров, Е.А., Бимендина, Л.А., Мамытбекова, Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. Алматы: «ГЫЛЫМ», 2002. – 220 с.

- [2] Lau, C., Mi, Y. A study of blending and complexation of poly(acrylic acid)/poly(vinyl pyrrolidone) // *Polymer*. - 2002. - Vol.43. - P.823-829.
- [3] Nurkeeva, Z.S., Mun, G.A., Khutoryanskiy, V.V., Bitekenova, A.B., Dubolazov, A.V., Esirkegenova, S.Zh. pH effects in the formation of interpolymer complexes between poly(N-vinyl pyrrolidone) and poly(acrylic acid) in aqueous solutions // *Eur. Polym. J. Ser. E*. - 2003. - N.10. - P.65-68.
- [4] Lu, X., Hu, Zh., Schawrtz, J. Phase transition behavior of hidroxypropylcellulose under Interpolymer complexation with Poly(acrylic acid) // *Macromolecules*. – 2002. - Vol. 35. - P. 9164-9168.
- [5] Pappas T.J., Gayton-Ely M., Holland LA. Recent advances in micellar electrokinetic chromatography. // *Electrophoresis*. 2005. V. 26. № 4-5. P. 719.
- [6] DeLongchamp D.V., Hammond P.T. Highly Ion Conductive Poly(ethylene oxide)-Based Solid Polymer Electrolytes from Hydrogen Bonding Layer-by-Layer Assembly, // *Langmuir*. 2004. V. 20. №13. P. 5403.
- [7] Sukhishvili S.A., Granick S. Layered, Erasable Polymer Multilayers Formed by Hydrogen-Bonded Sequential Self-Assembly. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. Ко. 39. P. 9550.
- [8] Huang C.Y., Lee Y.D. Core-shell type of nanoparticles composed of poly[(nbutyl cyanoacrylate)-co-(2-octyl cyanoacrylate)] copolymers for drug delivery application: synthesis, characterization and in vitro degradation. // *Int. J. Pharm.* 2006. V. 325. No 1-2. P. 132.

REFERENCES

- [1] Bekturov, E.A., Bimendina, L.A., Mamytbekova, G.K. Almaty: «Gylım», **2002**. 220 (in Russ.)
- [2] Lau, C., Mi, Y. *Polymer*. **2002**. Vol.43. P.823-829 (in Eng.).
- [3] Nurkeeva, Z.S., Mun, G.A., Khutoryanskiy, V.V., Bitekenova, A.B., Dubolazov, A.V., Esirkegenova, S.Zh. *Eur. Polym. J. Ser. E*. **2003**. N.10. P.65-68 (in Eng.).
- [4] Lu, X., Hu, Zh., Schawrtz, J. *Macromolecules*. **2002**. Vol. 35. R. 9164-9168 (in Eng.).
- [5] Pappas T.J., Gayton-Ely M., Holland LA. *Electrophoresis*. **2005**. V. 26. № 4-5. P. 719 (in Eng.).
- [6] DeLongchamp D.V., Hammond P.T. // *Langmuir*. **2004**. V. 20. №13. P. 5403 (In Eng.).
- [7] Sukhishvili S.A., Granick S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**. V. 122. Ко. 39. P. 9550 (In Eng.).
- [8] Huang C.Y., Lee Y.D. *Int. J. Pharm.* **2006**. V. 325. No 1-2. P. 132 (In Eng.).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПЛЮРОНИКА

А.Б. Мырзабек, А.К. Токтабаева, А.М. Тумабаева

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Ключевые слова: плюроник F127, полиакриловая кислота, термочувствительность, комплексообразования.

Аннотация. Целью работы является изучение закономерностей комплексообразования на основе плюроника и полиакриловой кислоты и исследование их физико-химических свойств. Впервые получены поликомплексы на основе плюроника и полиакриловой кислоты. С помощью ИК-спектроскопии определены функциональные группы в составе поликомплексов. С помощью методов потенциометрии, турбидиметрии, вискозиметрии были исследованы основные закономерности взаимодействия плюроника с полиакриловой кислотой в водном растворе. Было определено образование интерполимерных комплексов, стабилизированные кооперативными системами водородных связей. С помощью физико-химических методов исследования изучено влияние молекулярной массы полимера на процесс комплексообразования. Определено значение критического рН комплексообразования ПАК-плюроник с помощью турбидиметрического титрования. Изучена зависимость концентрации мономера от критической рН комплексообразования. Также с повышением концентрации раствора значение $pH_{крит}$ сдвигается в область больших значений рН. В результате исследования физико-химических свойств поликомплексов было предположено их использование в медицине в качестве носителей лекарственных веществ.

Поступила 02.07.2016 г.