

*Э.Е. МҰСАЕВА, Б.М. ҚҰДАЙБЕРГЕНОВА,  
Ш.Н. ЖҰМАҒАЛИЕВА, М.Қ. БЕЙСЕБЕКОВ, Ж.Ә. ӘБІЛОВ*

(Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы)

## **ПОЛИВИНИЛ СПИРТІ ЖӘНЕ ОНЫҢ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ КРИОГЕЛЬДЕРІНІҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ\***

### **Аннотация**

Бұл жұмыс поливинил спирті (ПВС) және оның карбоксиметилцеллюлозаның натрий тұзымен (NaКМЦ) композициялық криогельдерін алуға арналған. Олардың морфологиялық құрылысы және ісіну қабілетіне әртүрлі факторлардың әсері зерттелді.

**Кілт сөздер:** иммобилизация, композиция, полимер, криогель.

**Ключевые слова:** иммобилизация, композиция, полимер, криогель.

**Keywords:** the immobilization, a composition, polymer, cryogel.

Қазіргі кезде өздігінен құрылым түзгіш полимерлер негізіндегі криогельдер көптеп зерттеліп, қолданыстағы материалдардың бірі болып отыр [1]. Олардың ішінде криогельдердің қолданылу аймағы кеңеюде. Олар биотехнология, медицина, тамақ өнеркәсібімен қатар технологиялық процестерде, мұнай тасымалдауда қолданылады [1]. Криогельдердің ерекшелігі – материалдың тұрақтылығы, механикалық беріктігі және дамыған макрокеуекті құрылымы болып табылады. Криогель алуда ең көп қолданылатын полимер поливинил спирті (ПВС). Оның себебі, өздігінен құрылым түзу қабілеті және биоүйлесімділігі. ПВС-тің сулы ерітіндісі қатырып-қайта еріткеннен кейін қайтымды деформацияға ие, иілгіш полимерлік орган болып қалыптасады. Олардың термиялық және механикалық қасиеттері бастапқы ерітіндідегі компоненттерге және олардың концентрациясына, полимердің молекулалық массасына, криогенді өңдеу әдісіне тікелей байланысты болады [3].

Криогель дегеніміз төмен температурада өздігінен түзілетін макрокеуекті гелдер. Криогельдер сорбент ретінде, сонымен қатар медицина саласында кеңінен қолданылуда. Айталық, поливинил спиртінің гидрогелі қазіргі уақытта белгілі полимерлік гелдердің бірі, оның биологиялық үйлесімділігі жоғары болғандықтан медицинада көп қолданады, мысалы имплантаттар [4], жасанды мүшелер [5], жанаспалы линзалар [6], препаратты

---

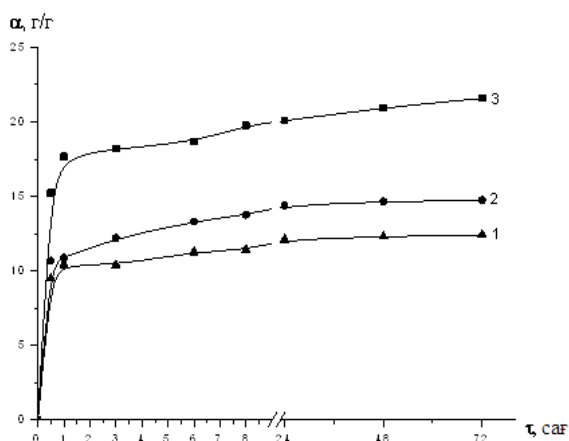
\* Жұмыс ҚР БҒМ “Дәрілік заттарды иммобилизациялауға арналған полимерлік криогельдерді жасау” гранты қолдауымен орындалды.

тасымалдаушы суда ыдырайтын бейионогенді құрылымды полимер [7] ретінде. Осындай ерекше қасиеттеріне байланысты, сонымен қатар биологиялық тұрақтылығына және оң ( $70^{\circ}\text{C}$  дейін) температуралардың кең диапазонында тұрақты реологиялық қасиетіне байланысты ПВС криогелі үлкен қызығушылық тудыруда [8].

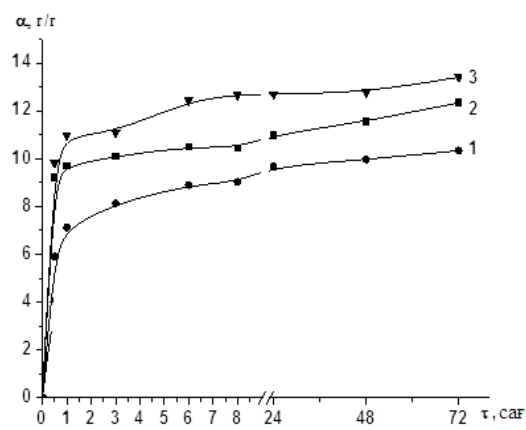
Сол себепті, бұл жұмыста ПВС және ПВС-NaКМЦ негізінде криогельдер алынып, олардың ісінгіштік, өткізгіштік және морфологиялық қасиеттері зерттелді.

Жұмыста өздігінен құрылым түзгіш полимерлер – поливинил спирті (ПВС)  $[-\text{CH}_2-\text{CHOH}-]_n$  және натрий карбоксиметилцеллюлоза (NaКМЦ)  $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3-x(\text{OCH}_2\text{COONa})_x)_n$  қолданылды. ПВС негізіндегі криогельдер былай алынды: құрғақ полимердің есептелген мөлшеріне дистилденген су қосылып,  $343\text{-}353\text{K}$  температурада біртекті масса түзілгенше араластырылды. Біртекті масса түзілгеннен кейін қыздыруды тоқтатып  $-20^{\circ}\text{C}$  температурада 1 тәулікке қойылды, сосын қатқан массаны бөлме температурасында 1 тәулік ұстап, жібітіп (5 сағат), тұрақты массаға келгенше кептірілді. Композициялық криогельдер де осы әдіспен алынды. Криогельдің ісіну дәрежесі тепе-теңдік ісіну әдісімен ісінген және құрғақ криогельдің массаларының қатынастары бойынша есептелді. Өткізгіштік қасиеттері криогельдердің мыс тұзының ерітіндісін өткізу қабілеті арқылы анықталды. Криогельдердің морфологиясы сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) INCA ENERGY және атомдық күштік микроскоп (АСМ) Ntegra THERMA көмегімен анықталды.

Полимерлік криогельдер ретінде ПВС (10%, 15%, 20%) және ПВС-NaКМЦ мынадай қатынаста алынды: ПВС-NaКМЦ-(2:1), (1:1), (1:2). ПВС криогельдерінің ісіну қабілеттілігін зерттеу нәтижелері бойынша (1, 2-суреттер) байқалатын заңдылық, полимер мөлшерінің артуы ісінгіштіктің жоғарылауына әкеледі. Мұның себебі, ПВС мөлшері артқан сайын құрылым түзу қабілетінің артуымен және осыған байланысты дамыған кеуекті құрылымды жүйенің түзілуі деп ойлауға болады. Яғни, кеуектіктің артуы суды сіңіру қабілетін күшейтегін тәрізді.



а

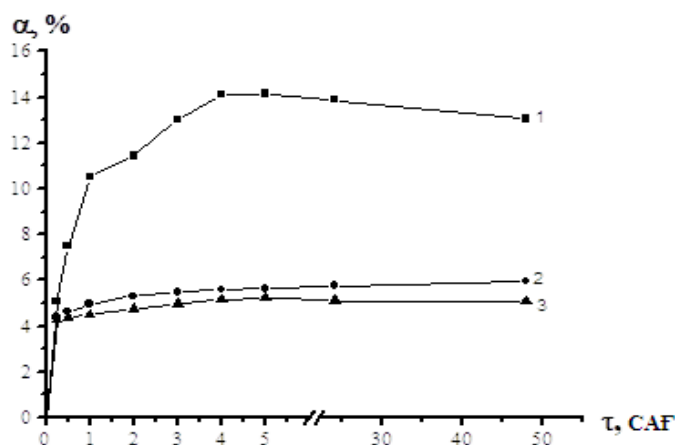


б

$$t_{\text{крио}} = -20^{\circ}\text{C}, \tau_{\text{крио}} = 24 \text{ сағ.}$$

$$[\text{ПВС}] = 10\% (1); 15\% (2); 20\% (3)$$

1-сурет. ПВС криогельдерінің суда (а) және физиологиялық ерітіндіде (б) ісіну кинетикасы



$t_{\text{крио}} = -20^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{крио}} = 24$  сағ.

1 – 15 % NaKMЦ, 2 – 15% ПВС-NaKMЦ, 3 – 15% ПВС

2 сурет – Криогельдердің ісіну кинетикасы

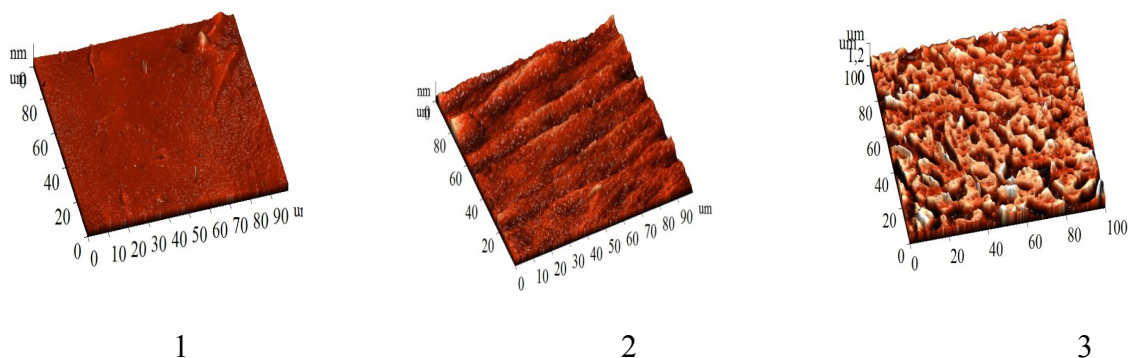
Физиологиялық ерітіндіде (0,86% NaCl ерітіндісі) де осыған ұқсас заңдылық байқалады. Байқалатын айырмашылық, физиологиялық ерітіндіде ісіну қабілетінің төмендігі. Бұл құбылыс кіші молекулалы электролит әсерінен еріткіштің термодинамикалық сапасының төмендеуімен түсіндіріледі. Кіші молекулалық электролиттердің қосылуы еріткіштің термодинамикалық сапасын нашарлатады.

Зерттеулер бойынша ПВС-NaKMЦ криокомпозицияларының судағы және физиологиялық ерітіндідегі ісінгіштігін салыстырғанда суда жақсы ісінгені байқалады. Ол иондық күшке байланысты және алынған композиттердің полиэлектролиттік табиғатын көрсетеді.

Криогельдердің физикалық гельдерге қарағандағы ерекшеліктерінің бірі оның өзара байланысқан кеуектерінің болуы. Оның себебі ПВС-тің тоңазытылған ерітіндісін жібіткен кезде геометриясы мен өлшемдері әртүрлі ірі кеуектері бар микрокеукті криогель түзіледі. Бұндағы кеуктүзгіштер – қатқан еріткіш кристалдары. Айтылған кеук түзгіштердің еруі немесе балқуы криогель массасында қуыстар қалдырады. Осы жағдайда қабырға материалы өзіне тән кеуктілікке ие болады. Бұндай гельдерден түзілген полимерлік фаза макрокеукті құрылымның жиі торларын қамтиды. Оны криогельдің сұйықтықты өз бойымен өткізуінен көруге болады. Соған дәлел ретінде ПВС негізіндегі криогель бойымен көк түсті мыс сульфаты ерітіндісінің өтуі зерттелді. Ерітіндінің криогель бойымен өтуіне шамамен 15 минуттай уақыт кетті. ПВС-NaKMЦ негізінде үш түрлі қатынастарда (2:1, 1:1, 1:2) алынған композициялық криогельдердің де көк түсті мыс сульфаты ерітіндісін өз бойымен өткізуі салыстырып қаралды. Ерітіндінің криогель бойымен өтуі әртүрлі болды, себебі криогель компоненттерінің қатынастарына байланысты деп ойлаймыз. Мысалы, ПВС-NaKMЦ (1:1) және (1:2) композициялық

криогель бойымен сұйықтық 20-30 минутта өтсе, ал 2:1 қатынасында екі сағатта өткені анықталды. Нәтижелердің мұндай болуы композициялық криогельдерде түзілген кеуектерге байланысты болады. ПВС-NaКМЦ (1:1) және (1:2) композициялық криогельдерде кеуектер геометриялық өлшемдері үлкен, ал (2:1) кеуектер тығыз орналасқан деп ойлаймыз.

Криогельдердің морфологиялық құрылысы туралы мағлұмат алу мақсатында атомдық күштік электрондық микроскопия әдісімен зерттеулер жүргізілді (3 сурет).



1

2

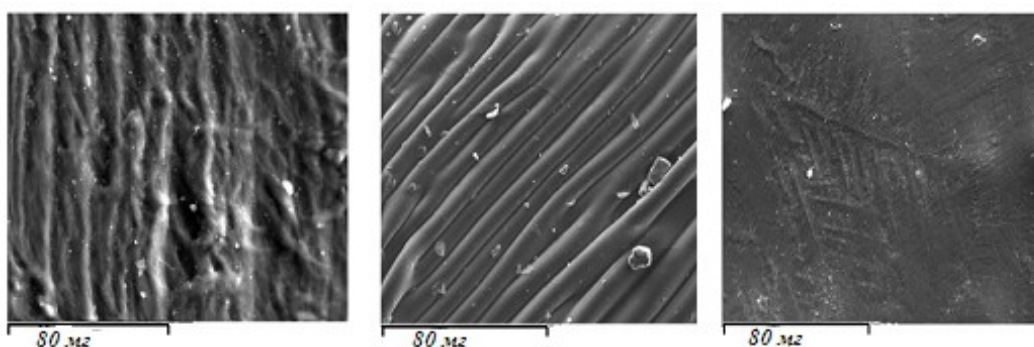
3

$t_{\text{крио}} = -20^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{крио}} = 24$  сағ.

1 – ПВС физикалық гель, 2 – ПВС криогель, 3 – ПВС-NaКМЦ криогель

3 сурет – Атомдық күштік микроскоп суреттері

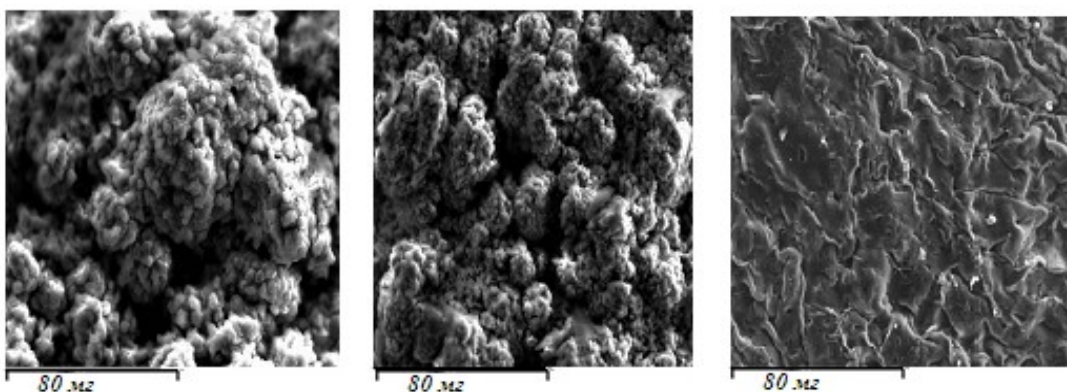
Атомдық күштік микроскоп нәтижелері композициялық криогельдердің құрылымы таза ПВС криогелінен ерекше болатындығын көрсетті. Сонымен қатар физикалық гель мен криогельдердің құрылымдарындағы өзгешеліктерді байқауға мүмкіндік берді.



ПВС 10% ПВС 15% ПВС 20%

$t_{\text{крио}} = -20^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{крио}} = 24$  сағ.

4 сурет – ПВС криогелінің сканерлік электрондық-микроскопиялық суреттері



ПВС -NaKMЦ (2:1) NaKMЦ-ПВС (1:1) ПВС -NaKMЦ (1:2)

$$t_{\text{крио}} = -20^{\circ}\text{C}, \tau_{\text{крио}} = 24 \text{ сағ.}$$

5 сурет – NaKMЦ-ПВС криогелінің сканерлік электрондық-микроскопиялық суреттері

Криогельдердің морфологиялық құрылысы сканерлеуші электрондық микроскопия әдісімен зерттелді. Зерттеу нәтижелері 4, 5-суреттерде келтірілді. Келтірілген мәліметтерден NaKMЦ-ПВС композиттерінің өлшемі шамамен 10-20 мкм болатын, біркелкі микроқұрылымдық бірліктерден тұратынын байқауға болады.

Қорыта келгенде, ПВС мен ПВС-NaKMЦ негізінде криогельдер алынып, олардың судағы, физиологиялық ерітіндідегі ісінгішігі зерттелді. Сканерлеуші электрондық микроскопия әдісімен ПВС-NaKMЦ композиттерінің өлшемі шамамен 10-20 мкм болатыны, композиция құрамында ПВС-нің мөлшері жоғарылаған сайын композицияның біркелкі микроқұрылымы қалыптасатыны анықталды.

## ӘДЕБИЕТ

1 Анциферов В.Н. Бездудный Ф.Ф. Белянчиков Л.Н. Новые материалы под ред. Карабасова; Министерство образования РФ. – М.: МИСИК, 2002. – 736 с.

2 Савина И.Н., Лозинский В.И. Композиционные криогели поливинилового спирта, наполненные дисперсными частицами, содержащими ионогенные группировки // Коллоидный журнал. -2004. – Т. 66. – № 3. – С. 388-395.

3 Лозинский В.И. Криотропные гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – № 67 (7). – С. 641-655.

4 Juang, J.H, Bonner, W.S, Ogawa, Y.J, Vacanti, P., Weir, G.C. Outcome of subcutaneous islet transplantation improved by polymer device // Transplantation. – 1996. – Vol. 61. – P. 1557-1561.

5 Chen, D.H., Leu, J.C., Huang, T.C. Transport and hydrolysis of urea in a reactor-separator combining an anion exchange membrane and immobilized urease // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 1994. – Vol. 61. – №4. – P. 351-357.

6 Hyon, S.H., Cha, W.I., Ikada, Y., Kita, M., Ogura, Y., Honda, Y.

Poly(vinyl alcohol) hydrogels as soft contact lens material // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. – 1994. – Vol. 5. – P. 397-406.

7 Li, J.K., Wang, N., Wu, X.S. Poly (vinyl alcohol) nanoparticles prepared

by freezing-thawing process for protein/peptide drug delivery // J. Control. Rel. – 1998. – Vol. 5677. – P. 117-126.

8 Холостов А.В., Сенько О.В., Исмаилов А.Д. // Разработка Биосенсора на основе иммобилизованных клеток для обнаружения экотоксикантов в водных средах. – М.: МГУ.

## REFERENCES

1 Antsiferov, V.N, Bezdudny, F.F, Belyanchikov, L.N, Zhane. New materials under red.Karabasova; Ministry orrazovaniya RF. – М.: Misikov, 2002. – 736.

2 Savina, I.N, Lozinski V.I. The composite cryogels of polyvinyl alcohol filled dispersed particles containing ionic groups // Colloid. -2004. – V. 66. – № 3. – S. 388-395.

3 V. Lozinski. Cryotropic gelation PVA // Uspekhi chemistry. – 1998. – № 67 (7). – S. 641-655.

4 Juang, J.H, Bonner, W.S, Ogawa, Y.J, Vacanti, P., Weir, G.C. Outcome of subcutaneous islet transplantation improved by polymer device // Transplantation. – 1996. – Vol. 61. – P. 1557-1561.

5 Chen, D.H., Leu, J.C., Huang, T.C. Transport and hydrolysis of urea in a reactor-separator combining an anion exchange membrane and immobilized urease // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 1994. – Vol. 61. – №4. – P. 351-357.

6 Hyon, S.H., Cha, W.I., Ikada, Y., Kita, M., Ogura, Y., Honda, Y. Poly(vinyl alcohol) hydrogels as soft contact lens material // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. – 1994. – Vol. 5. – P. 397-406.

7 Li, J.K., Wang, N., Wu, X.S. Poly (vinyl alcohol) nanoparticles prepared by freezing-thawing process for protein/peptide drug delivery // J. Control. Rel. – 1998. – Vol. 5677. – P. 117-126.

8 Kholostov, A.V, Senko O.V, Ismailov, A.D. Development of biosensors based on immobilized cells for the detection of toxicants in aquatic environments. – М.: Moscow State University.

## Резюме

*Э.Е. Мусаева, Б.М. Кудайбергенова, Ш.Н. Жумагалиева, М.К. Бейсебеков, Ж.А. Абилов*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

### КОМПОЗИЦИОННОГО КРИОГЕЛЯ

Проведено исследование морфологического состава и различных факторов поливинилового спирта и композиционного криогеля.

**Кілт сөздер:** иммобилизация, композиция, полимер, криогель.

## Summary

*E.E. Musaeva, B.M. Kudaibergenova, Sh.N. Zhumagaliyeva, M.K. Beisebekov, Zh.A. Abilov*

### INVESTIGATION OF PROPERTIES OF CRYOGEL POLYVINYL ALCOHOL AND THEIR COMPOSITIONS

Cryogels of polyvinyl alcohol (PVA) and compositions with sodium carboxymethylcellulose (NaCMC). Was obtained the morphological structure of cryogels and the impact of various factors on the swelling properties of cryogels. Have been studied.

**Keywords:** the immobilization, a composition, polymer, cryogel.

*Поступила 31.05.2013 г.*