

Органический слой сушили над сульфатом натрия, растворитель упаривали в вакууме. Остаток (0,6 г) хроматографировали на колонке с 10 г силикагеля.

При элюировании колонки смесью этилацетат-гексан (4:6) выделили маслообразное вещество (2) состава $C_{16}H_{22}O_4$, R_f 0,6 (этилацетат-гексан, 3:2). Выход 400 мг (80 %). $[\alpha]_D^{18} +40^\circ$ (с 0,012; хлф.). ИК-спектр (ν_{max} , cm^{-1}): 3450, 3000, 2900, 2850, 2000, 1710, 1630, 1460, 1350, 1260, 1210, 1100, 1080, 900, 700. Вычислено, %: С 69,06; Н 7,56. Найдено, %: С 69,4; Н 7,8.

References

1. Adekenov S.M., Kagarlitsky A.D. Chemistry sesquiterpenic lactones. — Alma-Ata: Science, 1990. — 187 p.
2. Merhatuly N., Adekenov S.M. Chemistry and biological activity sesquiterpenic γ -lactones. — Karaganda: KarSU, 2002. — 91 p.
3. Flohlich A., Maura P., Ishikowa K., McMurry T.B.H., Ranc D. // Proc r. Ir. Acad. — 1983. — Vol. 83. — P. 65.
4. Woodward R.B., Brutschy F., Baer H. The reaction on γ -lactones group // J. Amer. Soc. — 1948. — Vol. 70. — P. 4216.

ӘОЖ 541.64+678

Поливинил спиртiнiң дифосфон қышқылы мен сополимерiнiң химиялық модификациясын зерттеу

Investigation of chemical modification of polyvinyl alcohol and diphosphonic acid copolymers

Омашева А.В., Сұғралина Л.М., Сәлкеева Л.Қ., Апсәлямова А.Р.

Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (e-mail: valihanovna@mail.ru)

Статья посвящена изучению химической модификации поливинилового спирта с некоторыми известными мономерами и новым — дифосфоновой кислотой. Взаимодействие поливинилового спирта с метилметакрилатом осуществляли реакцией переэтерификации, а с дифосфоновой кислотой — поликонденсацией. В результате полученных экспериментальных данных установлено, что сополимеры поливинилового спирта метилметакрилата и дифосфоновой кислоты обладают огнезащитными свойствами и на основании ГОСТа 16363–76 относятся ко второй группе.

The article is devoted to study of chemical modification of polyvinyl alcohol with some known monomers and novel one such as diphosphonic acid. Interaction of polyvinyl alcohol and methylmetacrylate was realized by reesterification reaction and in the case of diphosphonic acid — by polycondensation. As a result of experimental data obtained it was stated that copolymers of polyvinyl alcohol with diphosphonic acid possess fireproof properties and are related to the second group on the basis of 16363–76 State Standard.

Полимерлердің қасиеті мен құрылысын зерттеудің көптеген модификациялау әдістерінің ішінде химиялық модификация ерекше орынға ие. Жақсартылған қасиет комплексі бар материалдарды түзудегі бұл әдіс кейінгіде де даму үстінде болады [1].

Қазіргі уақытта химиялық модификациялау арқылы алынған тігілген сополимерлерді перспективалы гетерополимерлі функционалды материалдар ретінде қарастырады. Оларды дисперстік жүйелердің тұрақтылығын реттеуде, полимерлік қоспалардың үйлесімділігін жақсарту үшін компатибилизатор ретінде, макромолекулалы терапевтік жүйелерде, биотехнологиялық үрдістерде байланыстырушы матрицалар ретінде және қағаз өндіруде, жартылай өткізгіш мембраналар, қоюландырғыштар, жұқа қабықша түзушілер, қорғағыш және лиофильдеуші жабындар, физикалық гельдер, сондай-ақ турбуленттік ағымдағы үйкелісу кедергісін төмендетуші агенттер ретінде кең қолданады [2–4].

Полимердің химиялық модификациясы — макромолекулалардың құрамына табиғаты басқа фрагменттің аз мөлшерін енгізгендегі полимерлер қасиеттерінің бағытталған өзгерісі.

Қазақстан Республикасындағы құрылыстық индустриялардың және химияның жоғары молекулалық қосылыстарының кейінгі он жылдықта динамикалық дамуы қорғанысты сипаттамалары бар, жо-

ғары құрылымдық қасиеттерді бойына сыйғызатын, жаңа тиімді материалдарды жасауды алдын ала анықтайды. Отандық құрылыстық индустрияларды одан әрі жетілдіру сенімді қорғанысты және экономикалық тиімділікті қамтамасыз ететін, жергілікті шикізат ресурстарының негізінде сапалы жаңа қасиеттер мен полимерлік материалдардың ассортиментін ұлғайтумен тығыз байланысты.

Қазіргі уақыттағы ғылым мен техниканың даму деңгейі қажет қасиеттері бар жаңа полимерлік заттар мен материалдарды түзуде бірқатар міндеттерді алға қояды.

Дегенмен, бұл мәселені басқа да жеңіл жолмен шешуге болады, яғни қолданыста бар полимерлерді химиялық модификациялау жаңа мономерлер мен полимерлердің синтезіне қарағанда айтарлықтай арзан да, жеңіл болып келеді. Сондай-ақ модификация полимерлік материалдарға жаңа қасиет бере отыра, қолдану аясын кеңейтуге мүмкіндік тудырады [5].

Тәжірибелік бөлім

Сополимердің синтезі

Поливинил спиртінің метилметакрилатпен модификациялау реакциясы 3 сағ бойы 353 К температурада, 1:1 молдік қатынасында су : этил спирті (1:1) ерітіндісінде, ал поливинил спирті мен дифосфон қышқылының модификациялау реакциясы 353 К температурада, 1:1 мольдік қатынасында су ерітіндісінде жүргізілді.

Оттан қорғау заттарын сынау әдістері

Ағашты оттан қорғау үшін пайдаланатын заттардың тиімділігі МеСТ 16363–76 (СТ СЭВ 4686–84) және СТ СЭВ 2437–80 бойынша жүргізілген өрт сынауларымен дәлелденуі тиіс [6].

Қорғалатын құрылғылар пайдаланатын жағдайлар оттан қорғау үшін өңдеудің сапасы мен төзімділігіне қатты әсер етеді. Осыған байланысты оттан қорғаушы заттарды жасағанда оған жоғары және төмен температуралардың, ауа ылғалдылығының, агрессивті булар мен газдардың, атмосфералық жауын-шашынның әсері мұқият зерттелуі тиіс.

Ағашты оттан қорғау заттарының тиімділігін бағалау МеСТ 16363–76 (СТ СЭВ 4686–84) бойынша жүргізілді.

Әдістің мәні: сіңірілетін ерітінділермен өңделген ағаштың жылудың аккумуляциясына жағымды болатын жағдайда өртпен сынау кезінде салмағын жоғалтуын анықтау.

Сынаулар үшін 10-нан кем емес қарағай сынамаларын дайындайды, тығыздығы 450–500 кг·м⁻³ және ылғалдығы 8±1 %.

Сынамаларды көлденең қимасының ауданы 30×60 мм немесе 30×30 мм және ұзындығы 150 мм төртбұрыштар түрінде дайындайды.

Кептірілген және салмағы өлшенген сынамаларға барлық жағынан ұсынылған технология бойынша және 1 м² қажетті шығынмен ерітіндіні жағады.

Өңделген сынамаларды 20±2 °С температурада және 65±3 % салыстырмалы ауа ылғалдығында суда еритін қорғаушы заттар үшін 14 тәулік бойы және органикалық еріткіштері бар қорғаушы заттар үшін 21 тәулік бойы кептіреді. Терең сіңдіру әдісімен өңделген сынамаларды 70 °С температурада 8±1 % ылғалдылықпен кептіреді.

Өңделген ағаш сынамаларын 0,1 г қателікпен салмағын өлшейді. Сынаманың ерітінді жағылғанға дейінгі және өртеу алдындағы салмағын, ал сынмаларды сіңдіру жағдайында құрғақ тұздардың салмағын өлшейді.

Оттан қорғау тиімділігі сынаманың салмағын жоғалтуы бойынша келесі формуламен (1) анықталады:

$$m = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100, \quad (1)$$

мұндағы m — сынаманың салмағын жоғалтуы, %; m_1 — сынаманың сынауға дейінгі салмағы, г; m_2 — сынаманың сынаудан кейінгі салмағы, г.

Нәтижелер және оны талдау

Соңғы жылдары гидрофобты модифицирленген, суда еритін ПВС сияқты полимерді қолдану және оны зерттеу қызығушылық танытуда. Ол жақсы химиялық тұрақтылығымен және әр түрлі әдістермен салыстырмалы түрде оңай модифицирленуімен ерекше орынға ие. Осылайша, ПВС және оның модифицирленген аналогтары экологиялық таза өнеркәсіптік жаңа уникалды материалдар болып табылады.

Сол мақсатпен поливинил спиртінің кейбір белгілі және жаңа мономерлермен, атап айтқанда, метилметакрилатпен және дифосфон қышқылымен модификациялау реакциялары зерттелді. Жоғарыда аталып кеткен модификациялау реакцияларының берілгендері 1-кестеде келтірілді.

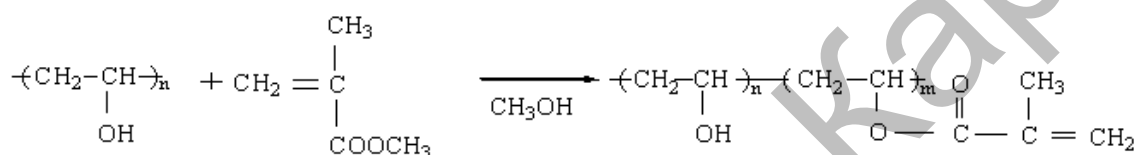
1 - кесте

10 %-ды дифосфон қышқылы мен поливинил спиртінің (1) ерітіндісімен және зерттелмелі заттармен сіңдірілмеген (2) ағаш үлгісіне кесте

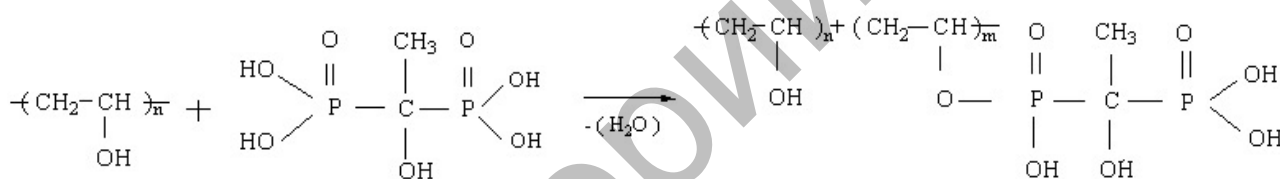
Заттардың атаулары	Мольдік қатынасы	Алынған мөлшерлік қатынастар	Еріткіштің мөлшері
ПВС : Стирол	1:1	2 г : 4,16 мл	10 мл су : 10 мл этил спирті
ПВС : Метилметакрилат	1:1	2 г : 4,2 мл	10 мл су : 10 мл этил спирті
ПВС : Дифосфон қышқылы	1:1	0,44 г : 2,06 г	10 мл су

Поливинил спиртінің метилметакрилатпен әрекеттесуі 353 К температурада 1:1 мольдік қатынасында су : этил спирті (1:1) ерітіндісінде қайта этерификациялау реакциясы арқылы жүзеге асырылды.

Поливинил спиртінің кейбір мономерлермен модификациялау реакцияларының шарттары



Ал поливинил спиртінің дифосфон қышқылымен әрекеттесуі 353 К температурада 1:1 мольдік қатынасында су ерітіндісінде поликонденсациялану реакциясы арқылы өткені байқалды.



Кең таралған дәстүрлі құрылыс материалы ретінде көбіне ағаш және басқа да құрамында целлюлоза бар материалдар мен олардан жасалған бұйымдар болып табылатыны бізге мәлім. Алайда басқа да құрылыс материалдарынан ерекшелендіретін бірқатар жетістіктері болғанымен, олардың кемшіліктері де кездеседі, оның ішінде негізінен тез от алу мен жанғыштықты жатқызуға болады. Осыған орай сынауды ағаш кесектеріне жасауды ұйғардық. Ағашты оттан қорғау үшін пайдаланатын заттардың тиімділігі МеСТ 16363–76 бойынша жүргізілген өрт сынауларымен бағаланды.

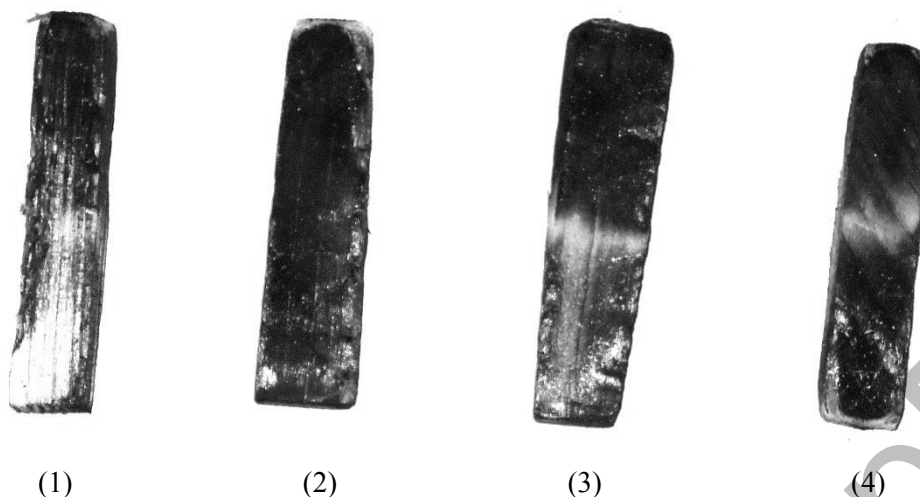
Қолданылып отырған әдістің мәні сіңірілетін ерітінділермен өңделген ағаштың жылудың аккумуляциясына жағымды болатын жағдайда өртпен сынау кезінде салмағын жоғалтуын анықтау болып табылады.

Құрғақ және өлшенген үлгілердің жан-жағынан сіңірілетін 5 % және 10 %-ды ерітінділерді жақтық. Концентрация мәндерін таңдау аса жоғары емес концентрацияларда тиімді болып келетін, оттан қорғағыш заттардың оңтайлысын іздеумен негізделген. Практикада белгілі және кең қолданылатын сіңірілетін ерітінділердің концентрациясы негізінен 50 %-дан аспайды. Ал аса жоғары концентрация мәндерімен сіңірілетін ерітінділерді қолдану экономикалық тиімсіз және объектілерді кептіру қиынырақ болып, эксплуатациялық қасиеттері төмендеп, уыттылығы жоғарылайды.

Өңделген ағаш үлгілерін қорғаушы заттар суда еритін болып табылғандықтан, 14 тәулік бойы кептірілді.

Зерттелмелі заттармен сіңдірілмеген ағаш үлгісін отпен өндегенде, ол өз пішінін жоғалтты. Ал сіңірілетін ерітінділермен өңделген ағаш үлгілері толығымен немесе шамалап өз пішіндерін сақтап қалды. 5 %-ды поливинил спиртінің (1), стирол мен поливинил спиртінің (2), дифосфон қышқылы мен поливинил спиртінің (3) және метилметакрилат пен поливинил спиртінің (4) ерітінділерімен өңделген ағаш үлгілерінің сынаудан кейінгі түрі 1-суретте көрсетілген.

10 %-ды дифосфон қышқылы мен поливинил спиртінің (1) ерітіндісімен және зерттелмелі заттармен сіңдірілмеген (2) ағаш үлгісін отпен өңделген ағаш үлгісінің сынаудан кейін 2-суреттен көруге болады. Жүргізілген эксперименттер нәтижесінде алынған мәліметтер 2-кестеде келтірілген.



1-сур. 5 %-ды сіңіретін ерітіндімен өңделген ағаш үлгілері



2-сур. 10 %-ды дифосфон қышқылы мен поливинил спиртінің (1) ерітіндісімен; зерттелмелі заттармен сіңдірілмеген (2) ағаш үлгісі

2 - кесте

Поливинил спиртінің кейбір мономерлермен дайындалған ерітінділерін ағаш үлгілеріне сынау барысында берілгендер

Заттың атауы	Ағаш үлгілерінің ерітіндіні жағар алдындағы массасы, г	Ағаш үлгілерінің ерітіндіні жаққаннан кейінгі массасы, г	Ағаш үлгісін отқа жаққаннан кейінгі массасы, г	Салмақ жоғалтуы, %	
ПВС	7,61	7,83	5,89	24,8	25
	7,24	7,44	5,56	25,2	
ПВС : Ст	9,15	9,32	6,13	34	33,9
	9,26	9,44	6,25	33,8	
ПВС : Дифосфон қышқылы (5 %-ерітіндісі)	9,49	9,73	7,63	22	21,5
	9,56	9,82	7,75	21	
ПВС : Дифосфон қышқылы (10 %-ерітіндісі)	9,31	9,63	7,96	17,3	17,4
	9,58	9,8	8,09	17,5	
ПВС : MMA	8,84	9,1	7,04	22,6	22,3
	8,5	8,76	6,8	22	
Ағаш	7,21	7,21	1,3	81,9	

МеСТ 16363–76 сәйкес егер салмақ жоғалту 9 %-дан аспаса, онда заттарды қиын жанатын ағашты алуды қамтамасыздандыратын оттан қорғау тиімділігінің бірінші тобына жатқызады. Егер салмақ жоғалту 9 %-дан жоғары және 30 %-дан төмен болса, онда қиын от алатын ағашты алуды қамтамасыз ететін екінші топтың заттарына жатқызуға болады. Егер салмақ жоғалту 30 %-ды құраса және одан жоғары болса, онда бұл заттар оттан қорғауды қамтамасыз етпейді және де үшінші топқа жатады.

Осылайша, қарастырылып отырған концентрацияда салмақ жоғалтуы 30 %-дан артық болған үлгі, оттан қорғағыш ретінде тиімсізге поливинил спирті мен стиролдың сополимеризациясын жатқызуға болады.

Ал қалған үлгілеріміздің пайыздық мөлшері 30 %-дан төмен болғандықтан, оларды оттан қорғау қабілеттілігіне қарай екінші топқа жатқызамыз.

Сонымен, біз поливинил спиртінің химиялық модификациялануын метилметакрилатпен, дифосфон қышқылымен жүргіздік. Алынған эксперименттер нәтижесінде поливинил спиртінің метилметакрилатпен және дифосфон қышқылымен сополимерлері оттан қорғайтын қасиетке ие екені, яғни МеСТ — 16363–76 бойынша қиын от алатын ағашты алуды қамтамасыз ететін екінші топқа жататынын анықтадық.

References

1. *Kabanov V.A.* Encyclopedia of polymers. — 1977. — Vol. 3. — P. 576.
2. *Avseeva R.M., Zaikov G.E.* Combustion of polymeric materials. — M.: Chemistry, 1981. — P. 280.
3. *Mashlyakovskiy L.N., Lykov A.D., Repkin V.Y.* Organic coatings with reduced combustion ability. — L.: Chemistry, 1989. — P. 184.
4. *Taubkin S.I.* The bases of fire-protection of cellulose materials. — M.: Chemistry, 1960. — P. 283.
5. *Kodolov V.I.* Retardants of burning of polymeric materials. — M.: Chemistry, 1980. — P. 274.
6. *Kodolov V.I.* Burning ability and fire-resistance of polymeric materials. — M.: Chemistry, 1976. — P. 158.

УДК 547.9:612.397:678.012

Влияние природы криопротекторов на размер липосом с арглабином

Influence of nature of cryoprotectors on size of liposomes with arglabin

Тихонова Е.В.¹, Смагулов А.М.², Жанымханова П.Ж.¹, Тажбаев Е.М.², Адекенов С.М.¹

¹АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда (e-mail: phytoinform@nursat.kz);

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: tazhbaev@mail.ru)

Қатерлі ісікке қарсы әсері бар табиғи арглабинді липосомалар эмульгация әдісімен алынды. Поливинил спиртін — эмульгатор және *D*-лактоза, *D*-маннит, *D*-глюкозаны криопротекторлар ретінде қолдану арқылы соя лецитин негізіндегі липосома синтезі үшін оңтайлы жағдай тандалды. Атомдық күштік сканерлеу микроскопия арқылы липосома өлшемі анықталды. Эмульгация әдісі липосомаларды 50–130 нм диаметр шамасында алуға мүмкіндік берді.

Some liposomes with native arglabin having antitumor activity were extracted by the method of emulsification. Optimal conditions for synthesis of liposomes on the basis of soya lecithine with usage of polyvinyl alcohol as emulgator and *D*-glucose, *D*-lactose, *D*-mannit as cryoprotectors were chosen. The size of liposomes was established by mean of scanning atomic-force electronic microscopy. This method allowed to obtain liposomes of 50–130 nm in diameter.

Терапевтическая эффективность лекарственных средств зависит от биодоступности активных веществ и, в конечном итоге, от их растворимости. Среди способов, направленных на улучшение растворения, используется уменьшение размера частиц, добавление солубилизаторов, получение комплексов включения, изменение кристаллического состояния, приготовление твердых дисперсий.