

ӨОЖ 541.64

<sup>1</sup>Г.А. Мун, <sup>2</sup>Е.М. Шайхутдинов, <sup>1</sup>Р.К. Рахметуллаева\*, <sup>2</sup>Ұ. Нақан, <sup>1</sup>Ж.К. Багитова<sup>1</sup>Өл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.<sup>2</sup>Қ. Сәтпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

\*E-mail: raichan-rach@mail.ru

**N-изопропилакриламид негізіндегі жаңа композитті материалдың синтезі мен сипаттамасы**

Жұмыста құрамында күміс нанобөлшектері бар және күміссіз N-изопропилакриламид (НИПААМ) және 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) негізіндегі торланған сополимерлер радикалды полимерлену арқылы алынды. Нанобөлшегі бар гидрогельге рентгенқұрылымдық әдіс бойынша элементтік талдау жасалды. НИПААМ-ГЭА негізіндегі суда ісінетін сополимерлердің беткі морфологиясы, термиялық қасиеттері, сканерлеуші электронды микроскопия, термогравиметриялық талдау және дифференциалды сканерлеуші калориметрия әдістері көмегімен зерттелді.

**Түйін сөздер:** N-изопропилакриламид (НИПААМ), 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА), гидрофильді полимерлер, полимерлі гидрогельдер, күміс нанобөлшектері.

Mun G.A., Shaikhutdinov E.M., Rakhmetullayeva R.K., Nakan U., Bagitova Zh.K.

**Synthesis and characterization of the novel composite material based on N-isopropylacrylamide**

Crosslinked copolymers based on N-isopropylacrylamide (NIPAAm) and 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) without containing and containing silver nanoparticles were obtained by radical polymerization. Elemental analysis of hydrogels containing nanoparticles was carried out by X ray diffraction. Surface morphology, thermal properties of water-swelling copolymers based on NIPAAm-HEA was examined using scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry.

**Keywords:** N-isopropylacrylamide (NIPAAm), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), hydrophilic polymers, polymer hydrogels, silver nanoparticles.

Мун Г.А., Шайхутдинов Е.М., Рахметуллаева Р.К., Нақан У., Багитова Ж.К.

**Синтез и характеристика нового композиционного материала на основе N-изопропилакриламида**

В работе радикальной полимеризацией были получены сшитые сополимеры на основе N-изопропилакриламида (НИПААМ) и 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) без и с содержанием наночастиц серебра. С помощью рентгеноструктурного метода был проведен элементный анализ гидрогелей с наночастицами. Морфология поверхности, термические свойства водонабухающих сополимеров на основе НИПААМ-ГЭА были исследованы с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа и дифференциально сканирующей калориметрии.

**Ключевые слова:** N-изопропилакриламид (НИПААМ), 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА), гидрофильные полимеры, полимерные гидрогели, наночастицы серебра.

**Кіріспе**

Қазіргі таңда полимерлерге механикалық беріктілік, иілгіштік, агрессивтік орта әсеріне тұрақтылық сияқты химиялық немесе физика-механикалық қасиеттерді беру жеткіліксіз,

ал көп жағдайда эксплуатация үрдісінде өз қасиеттерін өзгертуге негізделген полимерлерді жасау талап етіледі. Соңғы жылдары суда еритін гидрофильді полимерлерге және олардың торлы құрылымды – полимерлі гидрогельдеріне ерекше көңіл аударылып жатыр [1].

Торлы құрылымды гидрофильді полимерлер (полимерлі гидрогельдер) бірегей физика-химиялық қасиеттеріне (усыздығы, жоғары биоүйлесімділігі, биологиялық сұйықтықтарға кең аралықта реттелетін сорбциялық қабілеттілігі) байланысты қазіргі кезде медицина, ауыл шаруашылығы, биотехнологияның және т.б. салаларында кең қолданыс таба бастады. Полимерлі гидрогельдер толтырғыш ретінде су қолданылатын композициялық материалдардың жаңа түрі болып келеді. Полимерлі гидрогельдер стимулсезімтал материалдарға жатады, яғни, фазалық ауысуларға немесе коллапс-деколлапс құбылысына (көлемінің өзгеруі) ұшырайды. Бұл жағдай материалдарды электроника, робототехника, биологиялық жүйелерде (жасанды бұлшық еттер мен органдар) кең қолдануға жол ашады [2-4].

Полимерлі композициялық материалдардың функционалдығын кеңейту зерттеушілердің жаңа наноматериалдарды іздеудің басты себебі болып табылады. Полимерлерді металдардың нанобөлшектерімен түрлендіру бағалы қасиеттерге ие композиттерді құруға мүмкіндік береді. Мұндай материалдар нанокатализаторлар, сенсорлы жүйелер, электрөткізгіш және магнитсезімтал материалдар, биологиялық белсенділігі жоғары препараттар ретінде қолданылады [5].

Барлық металдардың ішінде наноөлшемді күйдегі күміс бірегей қасиеттердің кең спектріне ие: сызықты емес оптикалық сипаттамалары, антибактериалды қасиеттері, каталитикалық қасиеттері. Ерітіндідегі синтезде және басқа да әдістерде күмістің тұзы ретінде күміс нитраты кең қолданылады. Ол полярлы еріткіштерде жақсы ериді және сәйкес иондарды түзіп, жеңіл диссоциацияланады [6].

Жұмыстың басты мақсаттарының бірі күміс нанобөлшектерін гидрогель құрамына енгізу және модифицирленген гелдің термосезімталдық қасиетін зерттеу болып табылды. Сол мақсатта алынған суда ісінетін НИПААМ-ГЭА негізіндегі сополимердің физика-механикалық және химиялық қасиеттері зерттелді.

### Тәжірибелік бөлім

N-изопропилакриламид (НИПААМ) («Koh-jin», Жапония) фирмасының өнімі құрамындағы тежегіштен 40°C-та гександа қайта кристалдау

арқылы тазалап, алынған өнім бірнеше күн ауада, сосын вакуумде кептірілді ( $T_{\text{балқ.}} 335-338 \text{ K}$ ,  $T_{\text{кай.}} 362 \text{ K}$ ).

Негізгі өнімі 96 %-дан тұратын 2-гидроксипропилакрилат (ГЭА) («Aldrich», АҚШ) екі ретті вакуумдық айдаумен тазартылған ( $T_{\text{кай.}} = 91^\circ\text{C}$  / 12 мм. сынап бағанасынан  $n_D^{20} = 1,4500$ ).

Аммоний персульфат «ч» маркалы, («Aldrich», АҚШ) таза күйінде қолданылды.

N,N-метилен-бис-акриламид (БАА) («Reanal», Венгрия) қосымша тазаланусыз қолданылды.

Күміс нитраты, калий хлориді, натрий гидроксиді «х.ч» маркалы, аскорбин қышқылы таза күйінде қолданылды. Органикалық еріткіштерді тазалау (этил ацетаты, этил спирті, диэтил эфирі) стандартты әдістемелер бойынша жүргізілді.

Құрамында күміс нанобөлшектері бар және күміссіз НИПААМ-ГЭА негізіндегі әр түрлі сополимерлер ([НИПААМ-ГЭА] = 30-70; 50-50; 70-30 мол.%) заттық иницирлеу жолымен радикалды полимерлену арқылы алынды. Инициатор ретінде аммоний персульфаты және тігуші агент ретінде бис-акриламид (БАА) алынды. Күміс нанобөлшектері бар термосезімтал гидрогельдерді синтездеу үшін күміс нитратының ерітіндісі, ал тотықсыздандырғыш агент ретінде аскорбин қышқылы қолданылды.

Сополимерлердің физика-механикалық қасиеттерін анықтауда термогравиметриялық («TGA/SDTA851», METTLER TOLEDO», Швейцария) және дифференциалды сканерлеуші калориметр («NETZSCH DSC200 PC» моделді, «Perkin elmer», АҚШ) аппаратында анализ жасалды.

Сканерлеуші электронды микроскоп («Carl-Zeiss SMT», Oberkashen, Германия). Бұл қондырғының басқа микроскоптардан айырмашылығы – жарықтың орнына электрондарды пайдалануы.

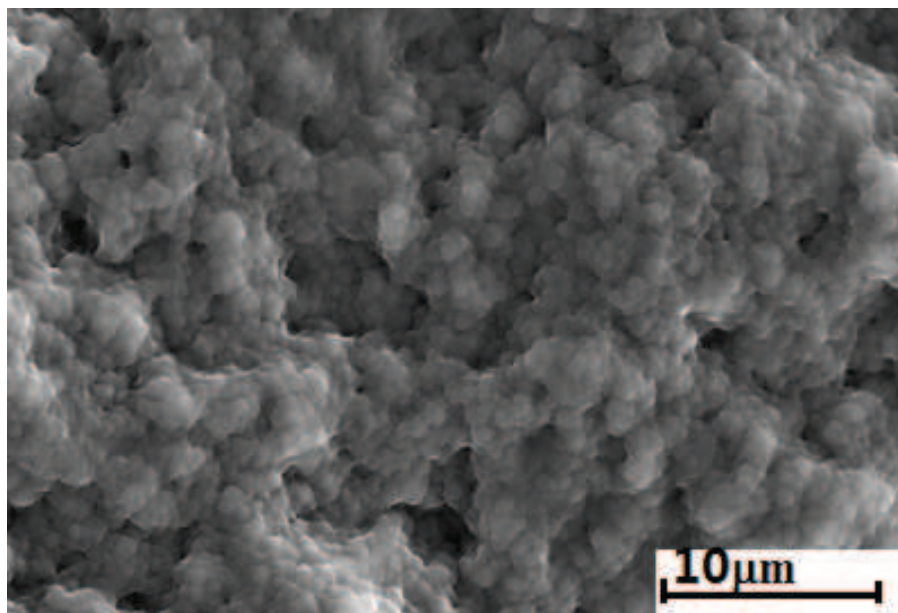
Энергия дисперсиялық рентгенқұрылымдық спектроскопия (Oxford INCA400, UK) гел құрамына элементтік талдау жасау мақсатында түсірілді.

### Нәтижелер және оларды талқылау

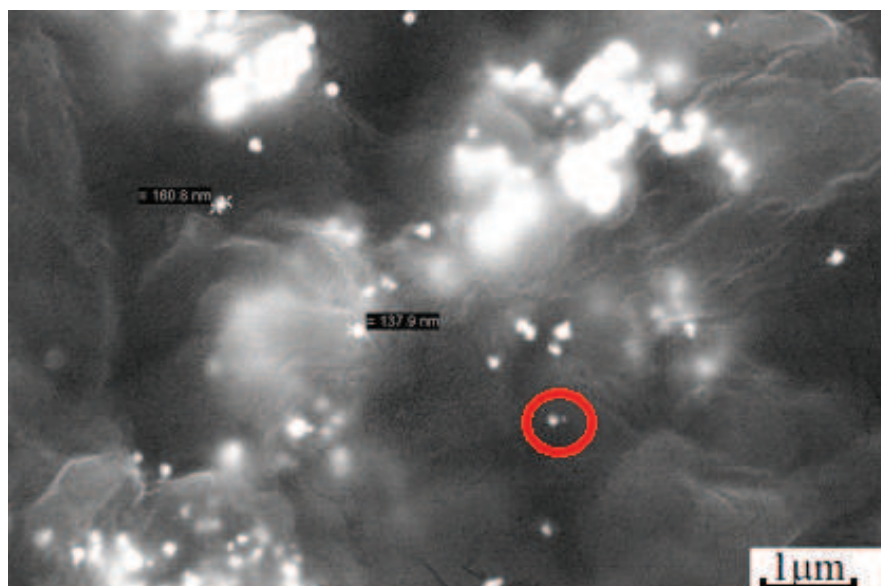
Сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) көмегімен күміссіз (сурет 1) және құрамында күміс нанобөлшегі бар (сурет

2) гидрогельдердің беткі морфологиясы зерттелді. 1-суретте көрсетілгендей, гелдің ішінде күміс нанобөлшектерінің жарқырай, анық көрініп және олардың әр түрлі өлшемде гел құрамына енгені анықталды. Соны-

мен қатар, олардың өлшемдері әртүрлі, яғни, біреулері 137 нм болса, ал енді біреулері 160 нм өлшемінде және олардың кейбір жерлерде шоғырланып, кейбір жерлерде шашырай орналасқаны көрсетілген.



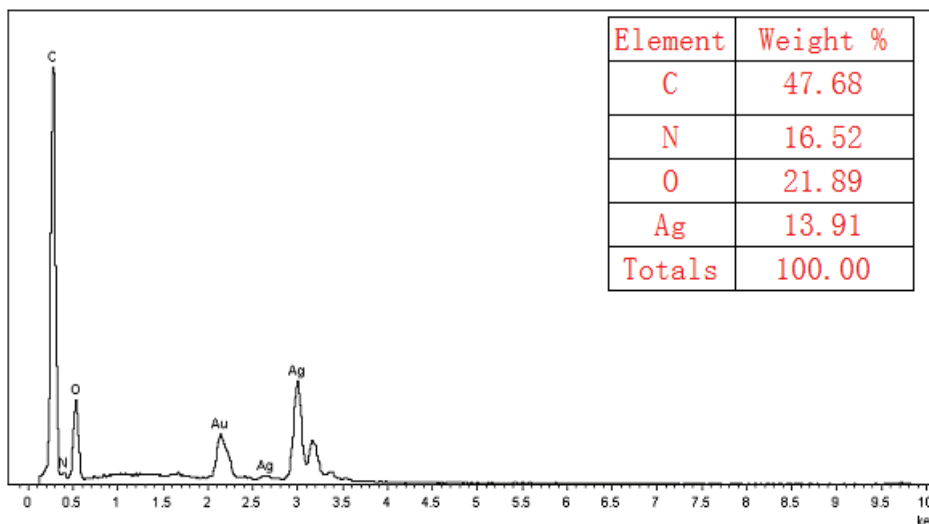
1-сурет – НИПААМ-ГЭА негізіндегі күміссіз суда ісінетін гелдің электронды сканерлеуші микроскоптағы микросуреті



2-сурет – НИПААМ-ГЭА негізіндегі күміс нанобөлшектері бар суда ісінетін гелдің электронды сканерлеуші микроскоптағы микросуреті

Рентгенқұрылымдық әдіс бойынша нанобөлшегі бар гидрогельдің элементтік құрамы талданды (сурет 3). Нәтиже барысында құрамында күміс нанобөлшегі бар гелге талдау жасалғанда, оның C, O және N элементтерінен тұратындығы

анықталды. Гель құрамында күміс элементінің байқалмауы, ондағы күміс мөлшерінің аздығына байланысты. Егер гелдің күміс шоғырланған жеріне талдау жасалса, онда мөлшері аз болса да (13%) бар екені байқалды.



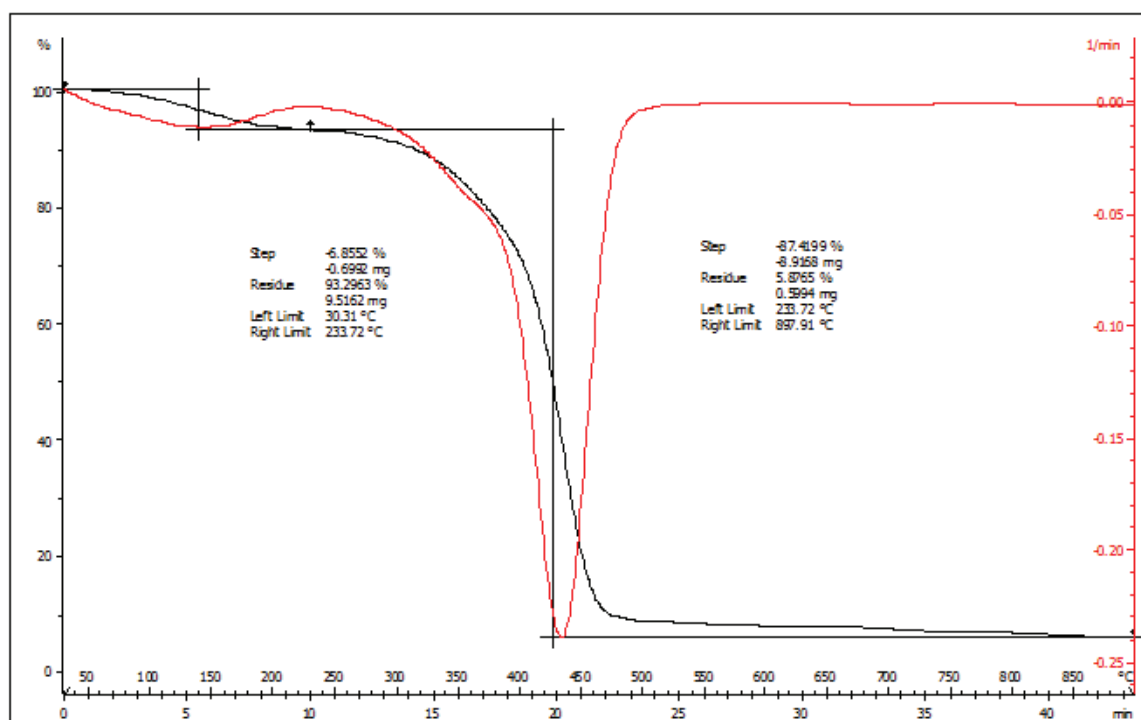
3-сурет – Құрамында күміс нанобөлшектері бар гидрогельге рентгенқұрылымдық талдау

Жұмыс барысында талдау тек белгілі бір аймақтағы гелдің элементтерінің пайыздық мөлшерін көрсетеді, сондықтан толық гел осынша мөлшердегі элементтен құралған деп есептеу қате. Себебі, бұл тек күміс көбірек шоғырланған нүктеге жасалған талдау. Сонымен қатар, талдау барысында алтын элементінің жолақтары да бейнеленген. Оның себебі, электронды сканерлеуші микроскоп электронды шашырату арқылы заттың электрондық микросуретін түсіреді. Ал полимерлер органикалық заттар, органикалық заттардың электронды шашырату қабілеті әлсіз. Сондықтан шашырату қабілетін арттыру мақсатында вакуумде алтын металын гелдің бетіне жалатады. Осыдан кейін гелдің құрылымдары экранда анық көрінеді.

Полимерлі гелдің физика-механикалық қасиетін зерттеу мақсатында термогравиметриялық талдау (ТГТ) жасалды. 4; 5; 6-суреттерде торланған полимердің деструкцияға ұшырауы көрсетілген. БМҚ НИПААМ буындары 70, 30 % (суреттер 4, 6) болғанда 237-897°C аралығында

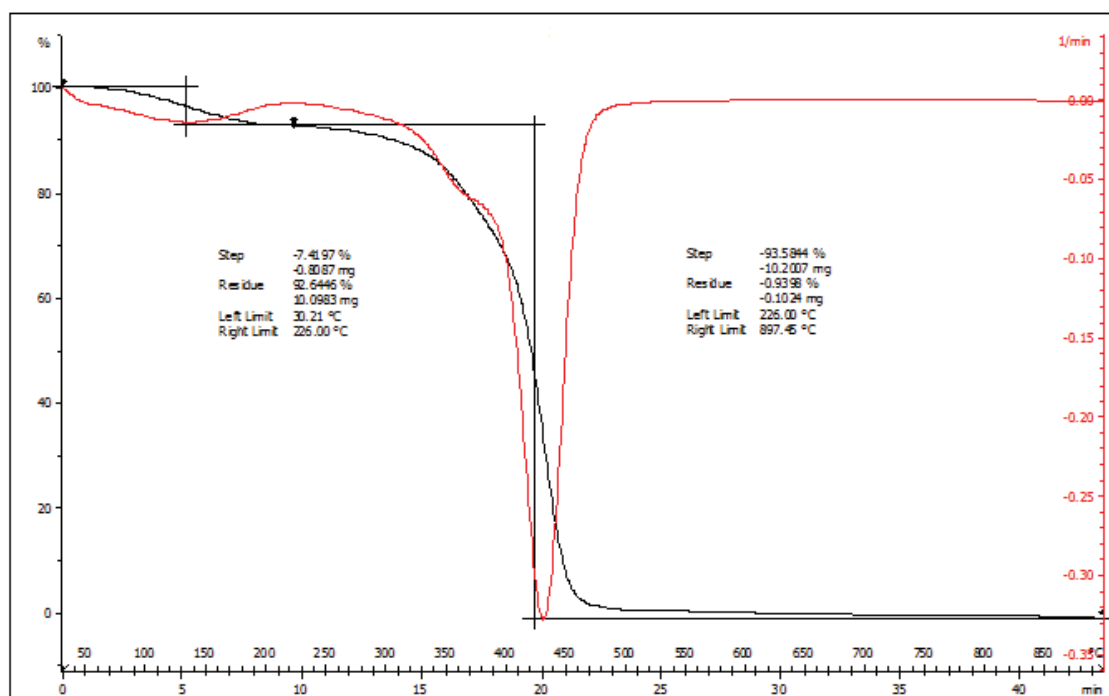
сополимер өзінің бастапқы салмағының 83,83% және 87,41%, ал НИПААМ буыны 50% (сурет 5) болғанда – 93,58% жоғалтады.

Жұмыста сызықты, торланған және күміс нанобөлшектерімен құрылымдалған НИПААМ-ГЭА сополимерінің термогравиметриялық талдау қисықтары сарапталды (сурет 7). Температура жоғарылаған сайын (шамамен 30-233°C) бастапқы салмағының сызықты 14%, күміссіз және күміс нанобөлшектерімен құрылымдалған гидрогельдер 6,6 және 7% жоғалтады. Бұның себебі полимер құрылымына байланысты деп тұжырымдаймыз. Бірақ температураны 233-897°C аралығына көтергенде, сызықты және күміссіз гидрогель өз салмағын 86%, ал күміс нанобөлшектерімен құрылымдалған гидрогель 84% жоғалтады. Қорытындылай келе, құрамында күміс нанобөлшектері бар суда ісінетін гелдің ыдырау пайызының төмендігі оның құрылымында металдың болуынан деп тұжырымдаймыз.



БМҚ [НИПААМ-ГЭА] = 30-70 мол. %.

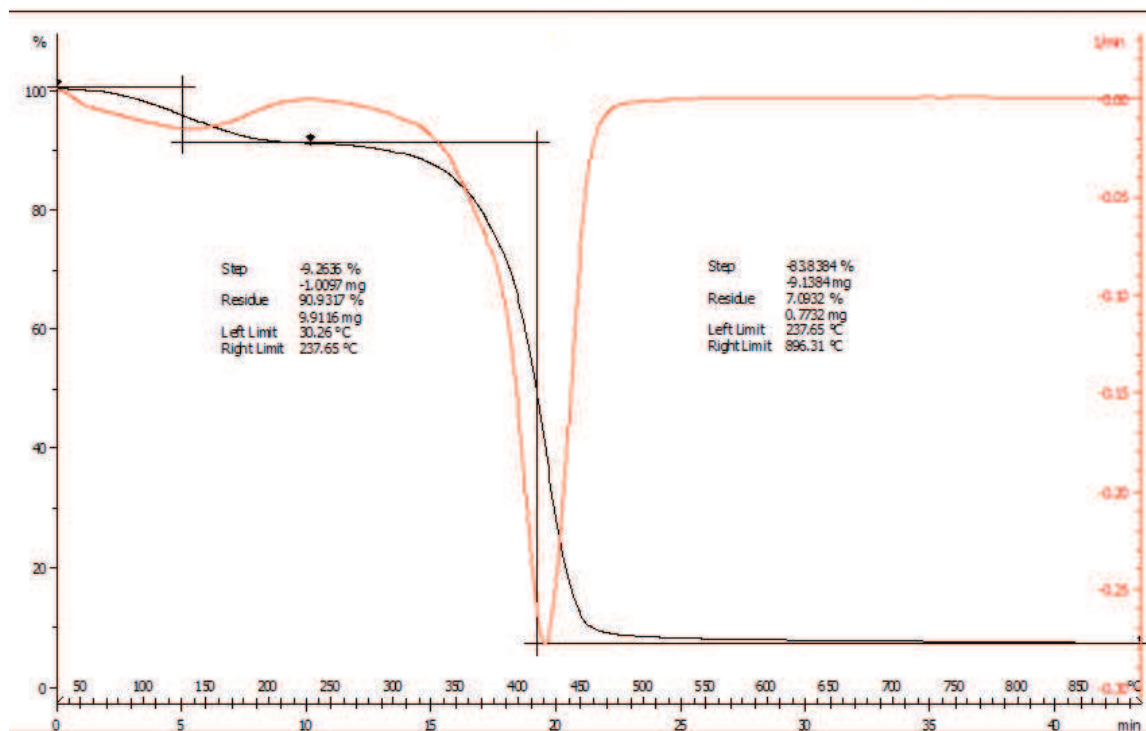
4-сурет – Суда ісінетін НИПААМ-ГЭА сополимерінің термогравиметриялық талдауы



БМҚ [НИПААМ-ГЭА] = 50-50 мол. %.

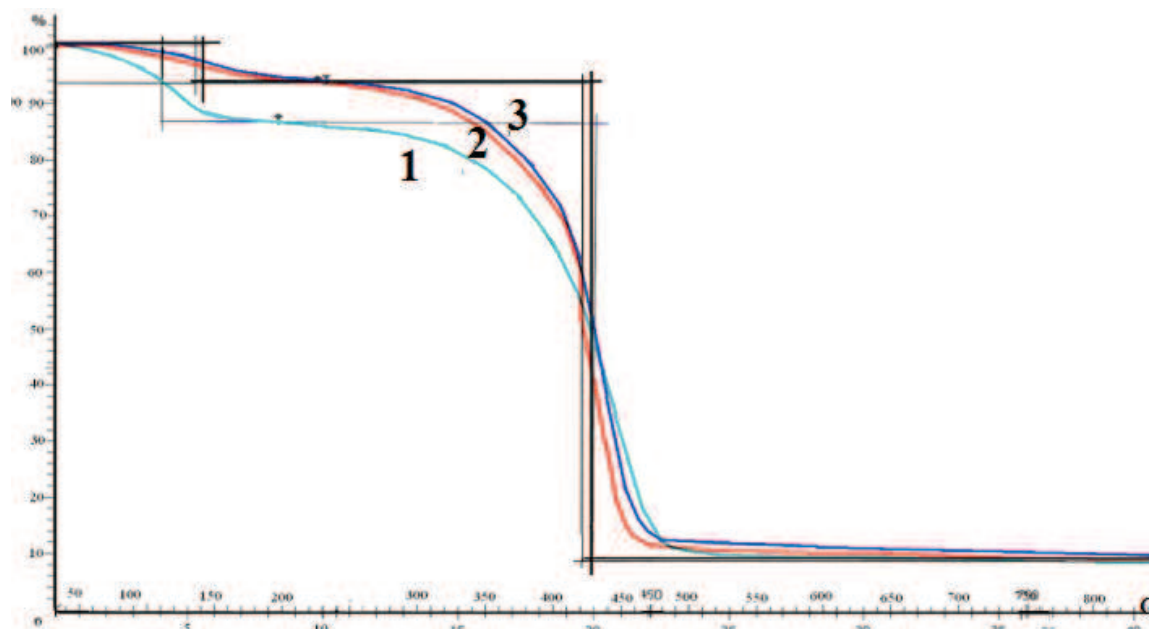
5-сурет – Суда ісінетін НИПААМ-ГЭА сополимерінің термогравиметриялық талдауы





БМҚ [НИПААМ-ГЭА] = 70-30 мол. %.

6-сурет – Суда ісінетін НИПААМ-ГЭА сополимерінің термогравиметриялық талдауы

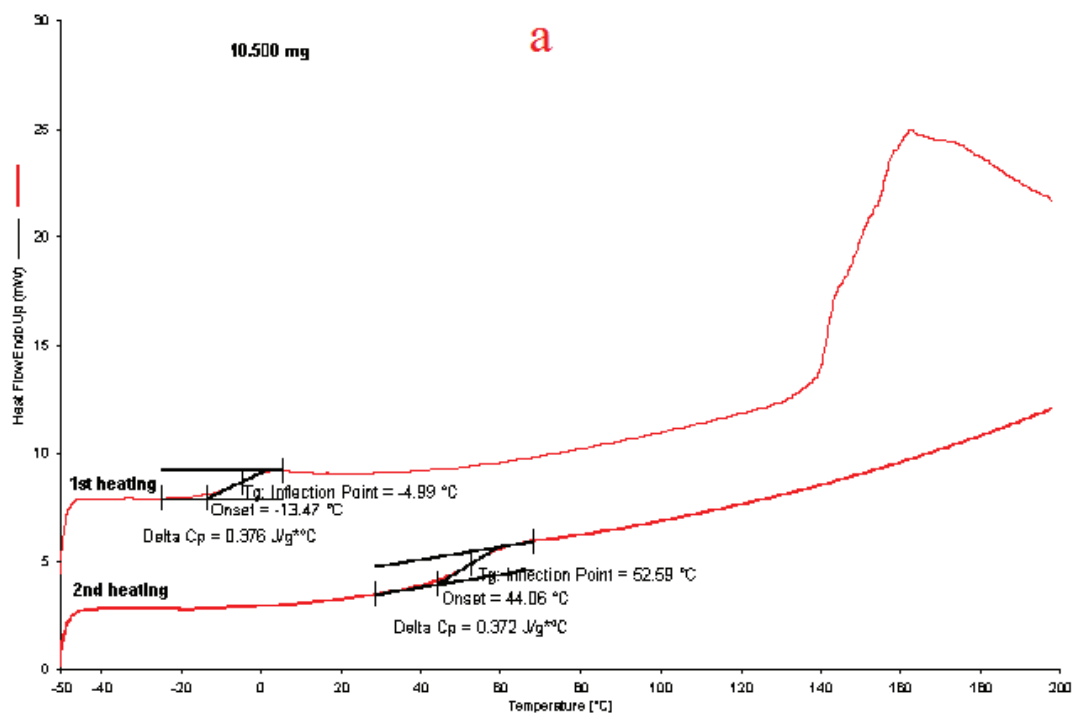


БМҚ [НИПААМ-ГЭА] = 70-30 мол. % (1) сызықты, (2) күміс және (3) күміс нанобөлшектері бар тігілген сополимерлер;  $[Ag^+] = 0,01$  моль/л.

7-сурет – НИПААМ-ГЭА сополимерінің термогравиметриялық талдауы

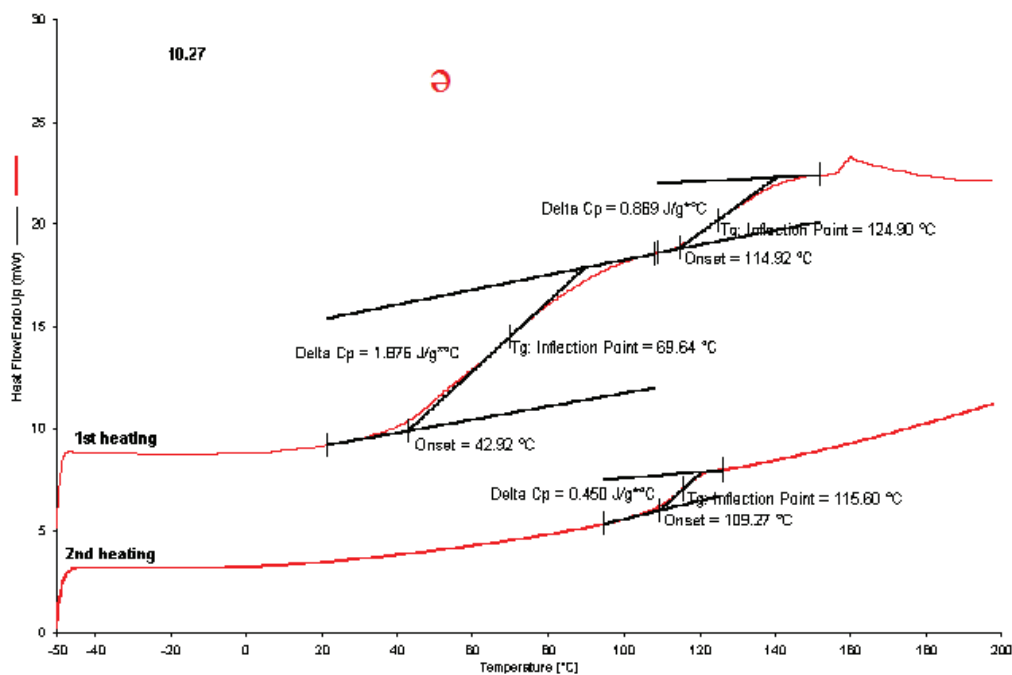
Жұмыста НИПААМ-ГЭА негізіндегі тігілген сополимер үшін дифференциалды

сканерлеуші калориметрлік талдау жасалды (Сурет 8, 9).



БМҚ [НИПААМ-ГЭА] = 30-70 мол.% күміссіз сополимерлер

8-сурет – Дифференциалды сканерлеуші калориметрлік талдау



БМҚ [НИПААМ-ГЭА] = 30-70 мол.% күміс нанобөлшектермен құрылымдалған сополимерлер

9-сурет – Дифференциалды сканерлеуші калориметрлік талдау

8, 9-суреттерде көрсетілгендей, бастапқы мономер қоспасындағы НИПААМ буынының шамасы артқан сайын  $T_{\text{ш}}$  артатыны және үлгіні екінші рет қыздырған кезде  $T_{\text{ш}}$  жоғары температура аймағына ауысатыны анықталды. Оның себебі гидрогель құрамындағы су молекулаларының кетуімен және полимер торының қайта құрылымдалуымен түсіндіріледі. Күміссіз сополимерлерге ( $T_{\text{ш}} = -4,99^{\circ}\text{C}$ ) қарағанда күміспен құрылымдалған гидрогельдің шынылану температурасы біріншілік қыздырғанда екі ретті шынылану температурасын ( $T_{\text{ш}}^1 = 69,64^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{ш}}^2 = 124,9^{\circ}\text{C}$ ) көрсететіні полимер торына металл нанобөлшектерінің енуімен түсіндіріледі.

### Қорытынды

Жұмыста құрамында күміс нанобөлшектері

бар және күміссіз НИПААМ-ГЭА негізіндегі торланған сополимерлер радикалды полимерлену арқылы алынды. ТГТ бойынша құрамында күміс нанобөлшектері бар гелдің ыдырау пайызының төмендігі оның құрылымында металдың болуынан деп тұжырымдалды. СЭМ көмегімен құрамында күміс нанобөлшегі бар және күміссіз гидрогелдердің беткі морфологиясы зерттелді. Гелдің ішінде күміс нанобөлшектерінің жарқырай, анық көрініп және олардың әр түрлі өлшемде гел құрамына енгені анықталды. Нанобөлшегі бар гидрогельге рентгенқұрылымдық әдіс бойынша элементтік талдау жасалды. Нәтиже барысында оның С, О, N және Ag элементтерінен тұратындығы анықталды.

### Әдебиеттер

- 1 Доля Н.А., Ибраева Е.А., Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е. Получение и свойства полимер-протектированных и гидрогель-иммобилизованных наночастиц золота, серебра и палладия // Доклады НАН РК. – 2009. – №4. – С. 30-35.
- 2 Khutoryanskaya O.V., Mayeva Z.A., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Designing Temperature-Responsive Biocompatible Copolymers and Hydrogels based on 2-Hydroxyethyl(meth)acrylates // *Biomacromolecules*. – 2008. – Vol 9, № 12. – P. 3353-3361.
- 3 Ергожин Е.Е., Зезин А.Б., Сулейменов И.Э., Мун Г.А. Гидрофильные полимеры в нанотехнологии и наноэлектронике. Библиотека нанотехнологии. – Выпуск 1. – Алматы-Москва: Изд-во LEM, 2008. – 216 с.
- 4 Мун Г.А., Сулейменов И.Э., Зезин А.Б., Абилов Ж.А., Джумадилов Т.К., Измайлов А.М., Хуторянский В.В. Комплексобразование с участием полиэлектролитов: Теория и перспективы использования в наноэлектронике. Библиотека нанотехнологии. – Выпуск 2. – Алматы – Москва – Торонто – Реддинг: Изд-во LEM, 2009. – 239 с.
- 5 Krutyakov Y.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Y., Lisichkin G.V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 77, № 3. – P. 233-257.
- 6 Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е., Жармагамбетов А.К., Исаков Р.М., Ибраев Ж.Е., Шмаков С.Н. Полимер-протектированные наночастицы металлов: Монография. – Алматы, 2010. – 243 с.

### References

- 1 Dolya N.A., Ibraeva E.A., Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E. Preparation and properties of the polymer hydrogel is self-sealing and-immobilized nanoparticles of gold, silver and palladium [*Poluchenie i svoistva polimer-protektirovannykh i gidrogel-immobilizovannykh nanochastits zolota, srebra i palladiya*]. Reports of NAS of RK [Doklady NAN RK], 2009, no. 4. P. 30-35.
- 2 Khutoryanskaya O.V., Mayeva Z.A., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Designing Temperature-Responsive Biocompatible Copolymers and Hydrogels based on 2-Hydroxyethyl(meth)acrylates // *Biomacromolecules*, 2008, 9 (12). P. 3353-3361.
- 3 Ergozhin E.E., Zezin A.B., Suleimenov I.E., Mun G.A. Hydrophilic polymers in nanotechnology and nanoelectronics. Library of nanotechnology [*Gidrofilnye polimery v nanotekhnologii i nanoelektronike. Biblioteka nanotekhnologii*]. no 1. Almaty-Moscow: LEM, 2008. 216 p.
- 4 Mun G.A., Suleimenov I.E., Zezin A.B., Abilov Zh.A., Dzhumadilov T.K., Izmailov A.M., Khutoryanskiy V.V. Polyelectrolyte complexation with: Theory and prospects for the use in nanoelectronics. Library of nanotechnology [*Kompleksoobrazovanie s uchastiem polielektrolitov: Teoriya i perspektivy ispolzovaniya v nanoelektronike. Biblioteka nanotekhnologii*]. no 2. Almaty-Moscow-Toronto-Reding: LEM, 2009. 239 p.
- 5 Krutyakov Y.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Y., Lisichkin G.V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. *Chem. Rev.*, 2008, 77(3). P. 233-257.
- 6 Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E., Zharmagambetov A.K., Isakov R.M., Ibraev Zh.E., Shmakov S.N. Polymer-sealing metal nanoparticles [*Polimer-protektirovannye nanochastitsy metallov: Monografiya*]. Almaty, 2010. 243 p.