

УДК 541.64+678.744

Н. А. ДОЛЯ, Ж. Е. ИБРАЕВА, М. Г. ЯШКАРОВА, С. Е. КУДАЙБЕРГЕНОВ

ИММОБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА И МИКРОГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИ-N,N'-ДИМЕТИЛ-N,N'-ДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА В ПОЛИАКРИЛАМИДНУЮ СЕТКУ

(Представлена академиком НАН РК Е. А. Бектуровым)

Положительно и отрицательно заряженные наночастицы кремнезема, а также микрогели катионного и анионного характера на основе поли-(N,N'-диметил- N,N'-диаллиламмоний хлорида) (мг-ПДМДААХ) и полиакриловой кислоты (мг-ПАК) иммобилизованы в матрицу полиакриламидного геля (ПААГ) путем *in situ* полимеризации. Определена равновесная степень и динамика набухания гидрогелей в воде. Исследовано поведение монолитных образцов в зависимости от рН среды, ионной силы раствора, в 0.1 н растворах HCl и KOH, а также в смеси вода-этанол и вода-ацетон. Показано, что в присутствии наночастиц кремнезема равновесная степень набухания ПААГ снижается, а в присутствии микрогелей она, наоборот, увеличивается. Из кривых зависимости $\ln(M/M_\infty)$ от $\ln t$ определены параметры n , отражающие механизм диффузии жидкости в объем ПААГ. Установлено, что диффузия воды в объем сетки протекает в случае наночастиц кремнезема по аномальному, а в случае микрогелей по релаксационно-контролируемому механизму. Различие в поведении гидрогель-иммобилизованных систем в зависимости от внешних факторов объяснено с точки зрения различной природы и структуры нано- и микрочастиц.

Введение. Синтез и исследование трехмерно-сшитых структур, в матрицу которых иммобилизованы наночастицы металлов, лекарственные препараты, полисахариды, белки, нано- и микрогели, представляет большой интерес с точки зрения создания композиционных материалов, обладающих не только высокой чувствительностью к изменению температуры, рН среды, ионной силы раствора и термодинамического качества растворителя, но и высокой каталитической активностью, биосовместимостью, гибкостью и механической прочностью [1–6]. Структурную модель таких композитов можно представить в виде полувзаимопроникающей пространственной сетки (ПВПС), в объеме которой равномерно распределены иммобилизуемые вещества. Сведения, касающиеся иммобилизации макромолекул синтетического и природного происхождения, а также линейного и сшитого строения в матрицу гидрогелей, обобщены в обзорных статьях [7,8]. Ряд исследований посвящен гель-иммобилизованным наночастицам металлов с целью получения нанокатализаторов [9, 10], антимикробных композитов [11] и лекарственных препаратов [12]. Показано [13], что ПВПС обладают эластичностью и хорошей механической прочностью, что позволяют использовать их в качестве гидрогелевых «скребков» для очистки внутренней полости нефтепроводов.

Настоящая статья посвящена исследованию стимулчувствительных свойств гель-иммобилизованных наночастиц кремнезема и микрогелей полиэлектролитов.

Экспериментальная часть

Характеристики исходных материалов. Физико-химические характеристики коллоидных частиц кремнезема, предоставленных фирмой “Ludox”, приведены в табл. 1. В качестве катионного и анионного микрогеля использовали сшитые образцы поли-(N,N'-диметил-N,N'-диаллиламмоний хлорида) (мг-ПДМДААХ) и полиакриловой кислоты (мг-ПАК) с размерами частиц соответственно 1-3 и 60-70 микрон. Акриламид (АА), N,N'-метиленбисакриламид (МБАА), персульфат аммония (ПСА) и динитрилазобисизомаляной кислоты (ДАК) – продукты фирмы

Таблица 1. Физико-химические характеристики наночастиц кремнезема

Характеристики	Тип коллоидных частиц		
	HS-40	AS-40	CL
Заряд поверхности	–	–	+
Противоион	натрий	аммоний	хлор
SiO ₂ , вес. %	40	40	30
Размер частиц, нм	12	22	12
Площадь поверхности, м ² /г	240	140	240

“Aldrige” использовали без дополнительной очистки. pH раствора создавали буферной смесью, а ионную силу раствора – с помощью KCl. Ацетон и этанол очищали дистилляцией.

Иммобилизация наночастиц кремнезема и микрогелей в матрицу ПААГ. 400 мг 4-х кристаллического АА и 20 мг МБАА растворяли в 2 мл дистиллированной воды. В полученный раствор добавляли 2 мл 40%-го коллоидного раствора кремнезема. В качестве инициатора использовали 1-2 мг ПСА или ДАК. Смесь тщательно перемешивали до полной гомогенизации, помещали в пластиковую трубку диаметром 1 см, длиной 5 см и продували инертным газом в течение 2-3 мин. Реакцию полимеризации проводили при 60-70°C в течение 30-90 мин. Синтезировано 3 монолитных образца ПААГ, содержащих в объеме сетки коллоидные частицы AS-40, HS-40 и CL. В других сериях экспериментов вместо наночастиц кремнезема использовали микрогели, т.е. мг-ПДМДААХ в количестве 50, 75 и 100 мг и мг-ПАК в количестве 30, 60 и 90 мг. Реакцию полимеризации проводили аналогично описанной выше. Все образцы гидрогелей периодически промывали дистиллированной водой в течение 1 недели для полного удаления золь фракций.

Характеристики гидрогелей. Степень набухания определяли по формуле $\alpha = (m - m_0) / m_0$ (где m и m_0 массы набухшего и сухого образца). Относительное набухание гидрогелевых образцов выражали как m_x / m_0 (где индекс x соответственно означает 0, 1n растворы HCl или KOH, pH среды, ионную силу раствора μ , смесь вод-

но-органических растворителей (во). Кинетику набухания образцов определяли по формуле: $M_t / M_\infty = kt^n$, где M_t масса жидкости, поглощенной за время t ; M_∞ масса жидкости, поглощенной в равновесно-набухшем состоянии, т.е. при $t \rightarrow \infty$; k характеристичная константа гидрогеля; n характеристичный экспонент, описывающий механизм диффузии жидкости в объем геля [14].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 показана равновесная динамика набухания ПААГ в отсутствие и в присутствии коллоидных частиц кремнезема и микрогелей. Значения равновесной степени набухания, а также n и k , рассчитанные из зависимости $\ln(M_t / M_\infty)$ от $\ln t$ по методике [14], представлены в табл. 2, 3. Согласно [14] при $n=0,5$ процесс диффузии растворителя внутрь геля подчиняется закону Фика, при $n>0,5$ (или $n<0,5$) происходит аномальный транспорт, а при $n=1$ реализуется релаксационно-контролируемый транспорт воды в объем сетки. Значение $n=0,49$ для ПААГ приближается к закону Фика, а величины $n \leq 0,5$ для остальных образцов указывают на аномальный тип диффузии воды в гидрогелевую матрицу.

Тогда как значения $0,5 < n < 1$ для ПААГ/мг-ПДМДААХ свидетельствуют о релаксационно-контролируемом механизме сорбции воды. Различия в степени набухания и механизме сорбции растворителя геле-иммобилизованными образцами связаны с природой и размерами нано- и микрочастиц. Наночастицы кремнезема из-за сильносшитой структуры и компактных размеров

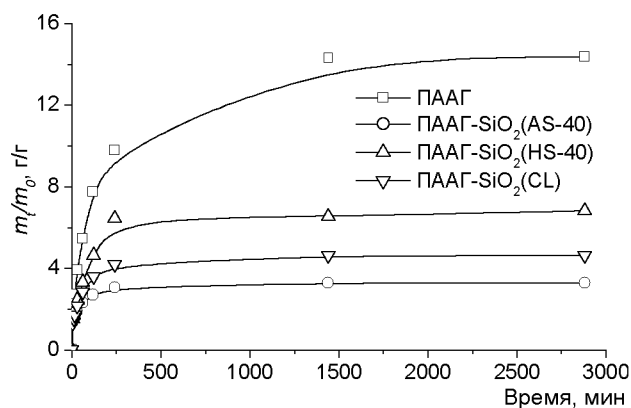


Рис. 1. Кинетика набухания ПААГ в отсутствие и в присутствии коллоидных частиц кремнезема

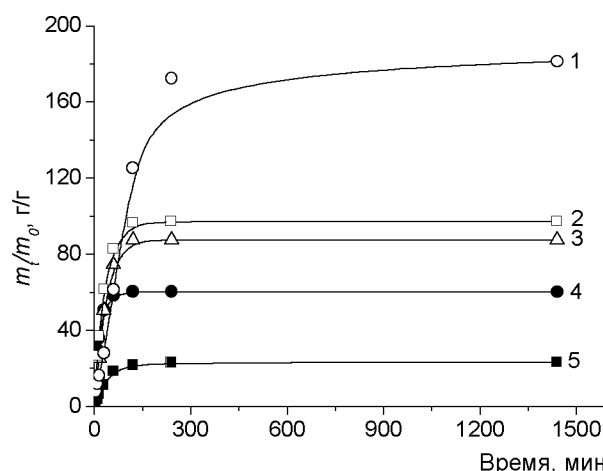


Рис. 2. Кинетика набухания ПААГ в присутствии различных количеств микрогелей ПАК (1,4) и ПДМДААХ (2,3,5). 1 – 90, 2 – 100, 3 – 75, 4 – 60, 5 – 50 мг

Таблица 2. Значения равновесной степени набухания и параметров n и k для системы ПААГ/SiO₂

Образец	Содержание кремнезема, мл	Равновесная степень набухания, г/г	n	$k \cdot 10^2$
ПААГ-SiO ₂ (AS-40)	5	3,1	0,20	28
ПААГ-SiO ₂ (HS-40)	5	6,8	0,33	12
ПААГ-SiO ₂ (CL)	5	4,6	0,27	18

Таблица 3. Значения равновесной степени набухания и параметров n и k для системы ПААГ/мг-ПДМДААХ

Образец	Содержание микрогеля, мг	Равновесная степень набухания, г/г	n	$k \cdot 10^2$
ПААГ/ мг-ПДМДААХ	50	23,1	0,82	3,0
	75	87,4	0,89	2,6
	100	97,4	0,86	3,9

Таблица 4. Значения равновесной степени набухания и параметров n и k для системы ПААГ/мг-ПАК

Образец	Содержание микрогеля, мг	Равновесная степень набухания, г/г	n	$k \cdot 10^2$
ПААГ/мг-ПАК	30	60,3	0,81	5,0
	60	110,3	0,89	2,6
	90	181,3	0,77	1,1

практически не способны набухать в воде, тогда как микрочастицы полиэлектролитов увеличивают свои размеры в результате электростатического отталкивания одноименных зарядов, что в конечном итоге приводит к набуханию нейтральной сетки ПААГ. Причем микрогель ПАК, имеющий больший размер, чем микрогель ПДМДААХ, набухает в большей степени.

Изменение pH среды слабо влияет на относительное набухание гель-иммобилизованных образцов, поскольку как наночастицы кремнезема, так микрочастицы гелей представляют собой соли слабой кислоты и слабого основания и в воде полностью ионизованы. С увеличением ионной силы раствора наблюдается сжатие образцов ПААГ/SiO₂, ПААГ/мг-ПДМДААХ и ПААГ/мг-ПАК (рис. 3). Это объясняется слабым сжатием двойного электрического слоя в случае коллоидных частиц кремнезема и силь-

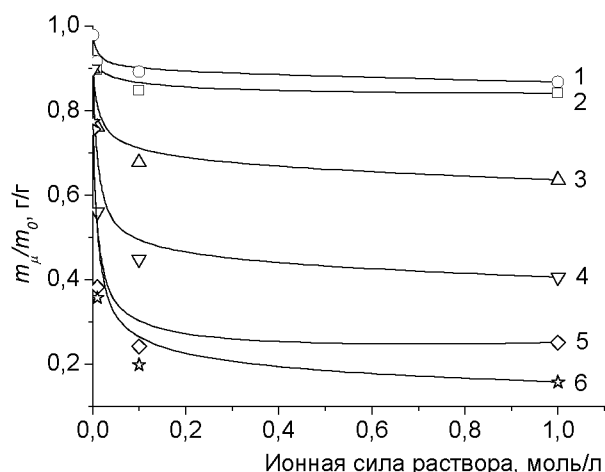


Рис. 3. Влияние ионной силы раствора на поведение гель-иммобилизованных нано- и микрочастиц: 1 – ПААГ/SiO (CL), 2 – ПААГ/SiO (AS-40), 3 – ПААГ/SiO (HS-40), 4 – ПААГ/мг-ПДМДААХ(50), 5 – ПААГ/мг-ПДМДААХ(75), 6 – ПААГ/мг-ПДМДААХ(100). В скобках указаны тип наночастиц кремнезема и содержание микрогеля в ПААГ (мг)

ным подавлением полиэлектролитной аномалии в случае микрогелей в присутствии низкомолекулярных ионов (рис. 3).

Сжатие ПААГ/SiO₂ в смеси водно-органических растворителей имеет непрерывный характер (рис. 4), тогда как ПААГ/мг-ПДМДААХ коллапсирует при содержании 50-70 об.% ацетона и этанола в смеси (рис. 5).

Как видно из данных рис. 6 поведение системы ПААГ/мг-ПАК в смеси вода-этанол имеет промежуточный характер между ПААГ/SiO₂ и ПААГ/мг-ПДМДААХ. Причем с увеличением содержания мг-ПАК в матрице ПААГ степень

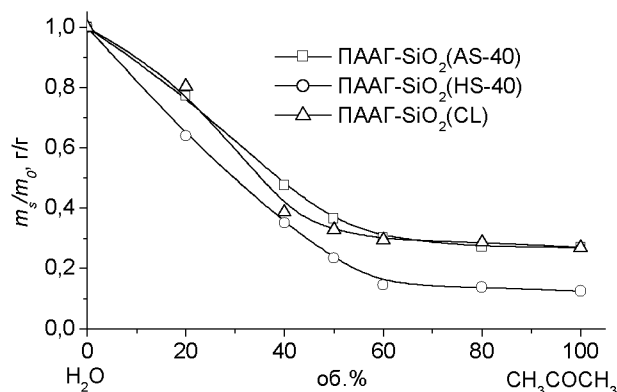


Рис. 4. Непрерывное сжатие ПААГ/SiO₂ в смеси вода-ацетон

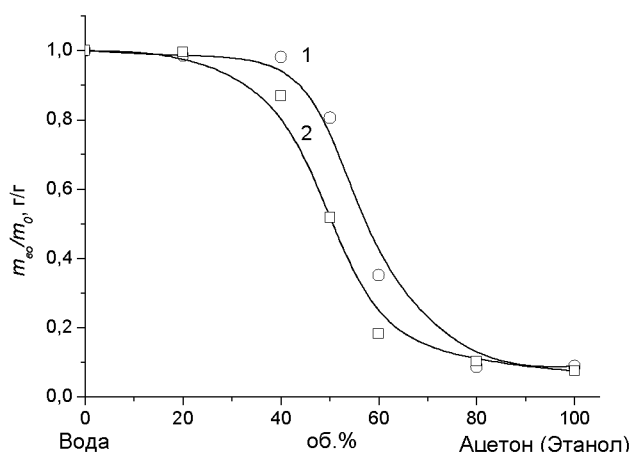


Рис. 5. Коллапс ПААГ/мг-ПДМДААХ в смеси растворителей вода-этанол (1) и вода-ацетон (2) при содержании ПДМДААХ в сетке ПААГ 50 мг

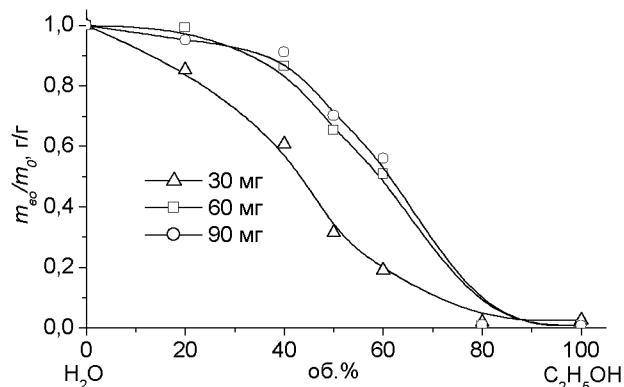


Рис. 6. Сжатие ПААГ/мг-ПАК в смеси вода-этанол в зависимости от количества иммобилизованного в сетку ПААГ микрогеля ПАК

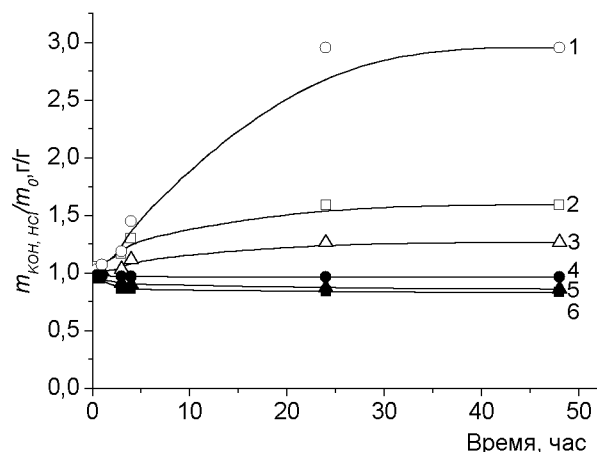


Рис. 7. Изменение относительной степени набухания ПААГ/SiO₂ в средах 0.1н КОН (1-3) и 0.1н НСl (4-6) во времени. 1, 4 – ПААГ/SiO₂(CL); 2, 6 – ПААГ/SiO₂(HS-40); 3, 5 – ПААГ/SiO₂(AS-40)

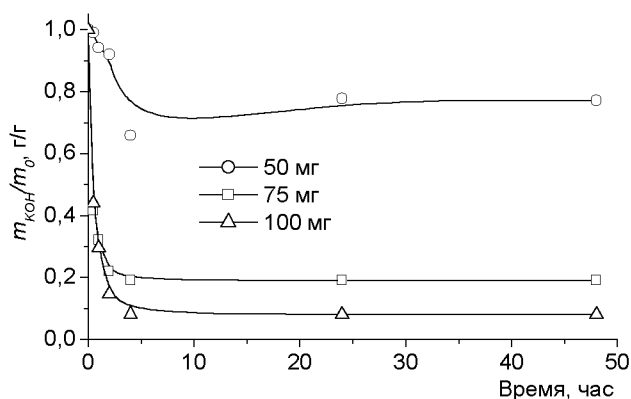


Рис. 8. Кинетика сжатия ПААГ/мг-ПДМДААХ в среде 0.1н КОН в зависимости от содержания микрогеля ПДМДААХ

сжатия сдвигается в сторону большего содержания этанола в смеси.

Образцы ПААГ/SiO₂ в сильнокислой и сильнощелочной средах имеют тенденцию к сжатию и набуханию (рис. 7).

Значительное сжатие ПААГ/мг-ПДМДААХ в сильнокислой и сильнощелочной среде связано с тем, что 0.1н КОН и 0.1н НСl играют роль низкомолекулярных ионов, экранирующих заряд макромолекул (рис. 8).

Заключение. Поведение нейтральной сетки, в матрицу которой иммобилизованы нано- и микрочастицы, определяется природой, структурой и поверхностным зарядом последних. Гидрогель-иммобилизованные нано- и микрочастицы значительно улучшают механические свойства

образцов и придают им хорошую гибкость и эластичность по сравнению с исходным ПААГ. В перспективе последующее «выщелачивание» нано- и микрочастиц из объема гидрогеля может привести к созданию наночистот для разделения и очистки низкомолекулярных соединений и биологических макромолекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки МОН РК (Контракт № 201).

ЛИТЕРАТУРА

1. Peppas N.A., Zhang J. Interpenetrating Polymeric Networks // "Encycl. Biomater. Biomed. Eng." 1-9, 2006.
2. Ogawa Y., Ogawa K., Kokufuta E. Swelling-shrinking behavior of a polyampholyte gel composed of positively charged networks with immobilized polyanions. Langmuir, 2004. V. 20. P. 2546-2552.

3. Tanaka Y., Gong J.P., Osada Y. Novel hydrogels with excellent mechanical performance // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 1-9.

4. Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 1155-1158.

5. Dukjoon Kim, Kinam Park. Swelling and mechanical properties of superporous hydrogels of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/polyethylenimine interpenetrating polymer networks // Polymer. 2004. V. 45. P. 189-196.

6. Mohan Y.M., Dickson J. P., Geckeler K. E. Swelling and diffusion characteristics of novel semi-interpenetrating network hydrogels composed of poly[(acrylamide)-co-(sodium acrylate)] and poly[(vinylsulfonic acid) sodium salt] // Polym. Intern. 2006. V. 56(2). P. 175-185.

7. Kudaibergenov S.E., Dolya N., Tatykhanova G., Ibraeva Zh. E., Musabaeva B.Kh., Yashkarova M.G., Bimendina L.A. Semi-interpenetrating polymer networks of polyelectrolytes // Eurasian Chemical Technological Journal. 2007. V. 9. P. 1-31.

8. Татыханова Г.С., Яшкарлова М.Г., Бектенова Г.А., Кудайбергенев С.Е. Гельге-иммобилизованный биологиялық белсенді қосылыстардың қазіргі жағдайы мен даму сатысы // Докл. НАН РК. 2007. №4. С. 32-42.

9. Ибраева Ж.Е., Жармагамбетова А.К., Кетц И., Бектуров Е.А., Кудайбергенев С.Е. Получение, свойства и каталитическая активность гидрогель-иммобилизованных наночастиц палладия // Известия научно-технического общества «Казах». 2007. №17. С. 233-235.

10. Ибраева Ж.Е., Жармагамбетова А.К., Кетц И., Бектуров Е.А., Кудайбергенев С.Е. Получение, свойства и каталитическая активность гидрогель-иммобилизованных наночастиц палладия // Химический журнал Казахстана. 2007 (в печати).

11. Mohan Y. M., Lee K., Premkumar T., Geckeler K. E. Hydrogel networks as nanoreactors: A novel approach to silver nanoparticles for antibacterial applications // Polymer. 2007. V. 48. P. 158-164.

12. Jun-Hyun Kim, T. Randall Lee. Discrete thermally responsive hydrogel-coated gold nanoparticles for use as drug-delivery vehicles // Drug Development Research. 2006. V. 67. P. 61-69.

13. Сигитов В.Б., Кудайбергенев С.Е., Хаиров Г.Б. Гидрогели для очистки внутренней поверхности магистральных нефтепроводов // Вестник СГУ. 2006. № 4. С. 19-23.

14. Kim B., Flamme K.L., Peppas N.A. Dynamic swelling behavior of pH-sensitive anionic hydrogels for protein delivery // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. P. 1606-1613.

Резюме

Кремнеземнің оң және теріс зарядты нанобөлшектері және поли-(N,N'-диметил-N,N'-диаллиламмоний хлориді)

(мг-ПДМДААХ) және полиакрил қышқылы (мг-ПАК) негізіндегі катиондық және аниондық сипаты бар микрогельдер *in situ* полимерлеу әдісімен полиакриламидті гель (ПААГ) матрицасына иммобилиденген. Гидрогельдердің суда тепе-теңдіктік ісіну дәрежесі және динамикасы анықталған. Монолитті үлгілердің орта рН-ына, ерітіндінің иондық күшіне байланысты және 0.1N HCl және KOH ерітінділеріндегі, сонымен қоса, су-этанол және су-ацетон қоспаларындағы күй өзгерістері зерттелген. Кремнеземнің нанобөлшектерінің қатысында ПААГ ісіну дәрежесі кемитіні, ал микрогельдер қатысында, керісінше, артатыны көрсетілген. ПААГ көлеміне сұйықтар диффузиясының механизмін сипаттайтын n параметрі $\ln(M_t/M_0) - \ln t$ қисықтарынан анықталған. Судың тор көлеміне диффузиясы кремнезем нанобөлшектерінің қатысында аномальды механизммен, ал микрогельдер қатысында релаксациялы-бақыланатын механизммен жүретіні анықталған. Гидрогель-иммобилиденген жүйелердің сыртқы факторларға тәуелділігінің айырмашылығы нано- және микро-бөлшектердің табиғаты мен құрылысының әр түрлілігімен түсіндірілген.

Summary

Positively and negatively charged nanoparticles of silica as well as cationic and anionic microgels based on poly(N,N'-dimethyldiallylammonium chloride) (mg-PDMDAAC) and polyacrylic acid (mg-PAA) were immobilized within polyacrylamide gel (PAAG) matrix by *in situ* polymerization. The equilibrium swelling degree and dynamic swelling behavior was determined in water. The behavior of monolithic samples was studied as a function of pH medium, ionic strength, and in solutions of 0.1N HCl and KOH as well as in the mixture of water-ethanol and water-acetone. It was shown that in the presence of silica nanoparticles the equilibrium swelling degree of PAAG decreases while in the presence of microgels it in contrast increases. The parameters n and k which describe the diffusion mechanism of penetrant into hydrogel volume were determined from the dependence of $\ln(M_t/M_0)$ on $\ln t$. It was established that water diffusion into network is anomalous in case of silica nanoparticles and proceeds via relaxation-controlled mechanism in case of microgels. The difference in behavior of hydrogel-immobilized systems is explained by the different nature and structure of nano- and microparticles.

Институт полимерных материалов и технологий, г. Алматы;

Семипалатинский государственный университет им. Шакарима,

г. Семипалатинск

Поступила 2.02.08 г.