

ТЕРМОЧУТЛИВІ ГІДРОГЕЛІ З ІНКОРПОРОВАНИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

У зв'язку з унікальним поєднанням фізичних, хімічних, електричних і механічних властивостей вуглецеві нанотрубки (ВНТ) широко застосовуються для створення різноманітних нанокомпозитних матеріалів. На сьогодні найбільший інтерес викликає розробка композитних систем на основі полімерних гідрогелів та НТ, які можуть бути використані в якості актуаторів (наприклад, штучні м'язи), датчиків частин мікрорідинних пристроїв тощо. Практичне використання ВНТ є обмеженим через їхню розчинність, а наявність агломератів ВНТ не лише збільшує кількість наповнювача, а також може впливати на кінцеві властивості нанокомпозитних матеріалів. Було досліджено вплив природи та концентрації поверхнево-активних речовин, а також час обробки ультразвуком на їхню седиментаційну стійкість. Крім того, вивчено вплив мономерної композиції, поверхнево-активних речовин і вуглецевих нанотрубок на гелеутворення і фізико-хімічні властивості термочутливих гелів на основі N-ізопропілакриламідів та акриламідів з багатошаровими ВНТ.

Ключові слова: термочутливі гідрогелі, вуглецеві нанотрубки, диспергування, ПАР, колапс.

Вступ

N-ізопропілакриламід (НІПАА) широко використовують для створення термочутливих полімерних систем, зокрема гідрогелів. Головною їх особливістю є наявність температури фазового переходу або нижньої критичної температури розчинення (НКТР), що дорівнює приблизно 32–34 С. При температурі вище НКТР відбувається різке зменшення об'єму (колапс) гелю за рахунок фазового переходу [1].

Фазовий перехід термочутливих систем залежить від гідрофільно-ліпофільного балансу і може змінюватися при його співполімеризації з гідрофільними або ліпофільними мономерами. Таким чином, співполімеризація НІПАА з гідрофільними мономерами (наприклад, з акриламідом чи акриловою кислотою) призводить до збільшення температури фазового переходу, тоді як його співполімеризація з ліпофільними мономерами (наприклад, з акрилонітрилом) призводить до протилежного ефекту [2].

ВНТ завдяки своїм унікальним фізичним, хімічним, електричним і механічним властивостям є одними з найбільш перспективних наповнювачів полімерних та гідрогелевих систем. Введення ВНТ до складу полімерних матриць здатне змінити їхню структуру та властивості, покращивши експлуатаційні характеристики, що є особливо важливим фактором, коли мова йде про недостатньо міцні гідрогелі [3].

Важливим завданням є отримання гомогенних суспензій ВНТ. Як показано в роботі [4], диспергу-

вання НТ ультразвуком у присутності стабілізатора дає змогу отримати гомогенну систему завдяки адсорбції стабілізатора на їх поверхні. Було також показано, що час обробки, частота ультразвуку, тип та концентрація стабілізатора впливає на стійкість водної суспензії НТ. Тому створення нових нанокомпозитів із рівномірно інкорпорованими вуглецевими нанотрубками є актуальним завданням, вирішення якого дозволить отримати матеріали для приладів із багатоелектродними масивами для транскраніальної магнітної стимуляції мозку [5]; розробити на їхній основі біосенсори, наприклад, для виявлення бактерій, вірусів та токсинів у продуктах харчування та клінічних зразках [6]; створити штучні тканини та клапани для серця [7], актуатори, складові мікрорідинних приладів тощо.

Метою роботи було дослідити вплив природи та концентрації поверхнево-активних речовин, а також часу обробки ультразвуком на седиментаційну стійкість водних суспензій ВНТ. Крім того, було вивчено вплив мономерної композиції, поверхнево-активних речовин і вуглецевих НТ на гелеутворення і фізико-хімічні властивості термочутливих гелів на основі N-ізопропілакриламідів та акриламідів з інкорпорованими багатошаровими ВНТ.

Матеріали і методи

Матеріали. N-ізопропілакриламід, НІПАА (Sigma-Aldrich, 97 %), перекристалізовували із гексану і сушили під вакуумом; акриламід, АА (Merck, 99.9 %); N,N'-метиленбісакриламід, МБА (Merck, 98 %); амоній персульфат,

ПСА (Sigma, 98 %); N,N,N'-тетраметилетилендіамін, ТМЕД (Merck, 99 %); Тритон X-100, TX-100 (AppliChem GmbH); Твін 80, Т-80 (AppliChem GmbH); натрій додецилсульфат, НДС; натрій додецилбензенсульфонат, НДСБ; багатопарові вуглецеві нанотрубки, ВНТ (зовнішній діаметр 15–25 нм [8]) використовували без попереднього очищення.

Синтез гідрогелів та нанокомпозитів на їх основі. (Спів)полімерні гідрогелі та нанокомпозити на їх основі з інкорпорованими ВНТ були отримані шляхом радикальної полімеризації акрилових мономерів (НПАА, АА та МБА) у водному розчині при 15 °С. Полімеризацію ініціювали за допомогою окисно-відновної системи ПСА – ТМЕД. Більш детально синтез гідрогелів описано у роботі [2]. Інкorpорування ВНТ до складу термочутливих гідрогелів здійснювали в процесі їх синтезу шляхом введення водної суспензії НТ стабілізованих НДСБ у співвідношенні 1:2. Перед додаванням окисно-відновної системи реакційну суміш обробляли за допомогою ультразвукового диспергатора «УЗДН–2Т» (44 КГц, СРСР, Суми, 1983) протягом 1 хв.

Склад (спів)полімерних гідрогелів визначався складом вихідної композиції. Для гідрогелів загальний вміст зшитого полімеру становив 10, 15 та 20 %; а концентрація зшивального агента – МБА – 0,20, 0,10 та 0,05 %. У випадку (спів)полімерних гідрогелів з інкорпорованими ВНТ загальний вміст мономерів дорівнював 20 % (95 % НПАА та 5 % АА); МБА – 0,10 %; а концентрація ВНТ 0,010, 0,025, 0,050, 0,075, 0,100 та 0,150 %. Концентрація еквімолярної ініціюючої суміші становила 0,04 моль/л.

Методи. Ступінь набухання гідрогелів (Q) визначали ваговим методом у воді при різних температурах. Розрахунок рівноважного ступеня набухання Q (г/г) гідрогелів і нанокомпозитів на їх основі проводили за формулою, яка показувала масу розчинника, поглинутого 1 г ксерогелю:

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0},$$

m_0 – маса ксерогелю, г; m – маса зразка, що набухнув до рівноважного стану, г.

Кінетику колапсу гідрогелів досліджували при перенесенні зразків з 25 °С на водяну баню при 50 °С. Зразки зважували щохвилини на вагах «Axis» з точністю до 0,0001 г. Для визначення кінетики колапсу використовували формулу:

$$Q_t = \frac{m_t - m_0}{m_0}$$

де m_0 – маса ксерогелю, г; m_t – маса сухого гелю у момент часу t .

Температуру фазового переходу визначали як точку максимуму першої похідної рівноважного ступеня набухання за температурою.

Для (спів)полімерних гідрогелів та нанокомпозитів на їхній основі з інкорпорованими ВНТ була виміряна динаміка зміни електричної провідності та температури з часом в процесі полімеризації. Для цього 2,50 г готової композиції заливали в комірку, підключену до рідинного термостата (Mechanik Prüfgerate-Werk Medingen Dresden, Тип 100/45) з точністю регулювання температури 0,1 °С. Для контролю і запису температури під час досліду використовували цифровий термометр CENTER SE-309 (JDC Electronic SA, Швейцарія, 2005 р.) з термопарою К-типу (хромель-алюмель), точність вимірювання температури становила 0,1 °С. Статистичну обробку результатів вимірювань проводили з використанням t -критерію для довірчої області 0,95, кількість паралельних вимірювань становила 3–10.

Систематичну похибку визначення масового ступеня набухання ΔQ_c розраховували за формулами:

$$\Delta Q_c = \left(\frac{1}{m_0} + \frac{m}{m_0^2} \right) \Delta m = \frac{m_0 + m}{m_0^2} \Delta m,$$

$\Delta m = 0.0001$ г. Для розрахунку випадкової похибки ΔQ_a використовували формулу:

$$\Delta Q_a = \pm t \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Q_i - \bar{Q})^2}{n(n-1)}},$$

\bar{Q} – середнє значення рівноважного масового ступеня набухання, n – кількість паралельних вимірювань.

Кінцевий результат вимірювання рівноважного ступеня набухання подавали у такому вигляді:

$$\bar{Q} \pm \left[\sqrt{\Delta Q_a^2 + \Delta Q_c^2} \right].$$

Результати та їх обговорення

(Спів)полімерні гідрогелеві системи були отримані радикальною полімеризацією акрилових мономерів (НПАА, АА та МБА) (рис.1) у водному розчині.

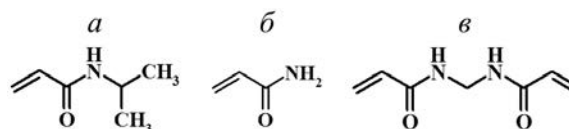


Рис. 1. Структурні формули акрилових мономерів:
а – НПАА, б – АА,
в – МБА

Рівноважний ступінь набухання гідрогелів характеризує їхню здатність акумулювати в собі воду і тією чи іншою мірою визначає такі експлуатаційні параметри, як міцність, еластичність, проникність стосовно різноманітних дифузантив, біосумісність тощо. Набухання гідрогелів визначається насамперед складом гідрогелевої матриці – співвідношенням співполімерних ланок, їхньою гідрофільністю (ліпофільністю) та частотою зшивання. Тому в першу чергу було вивчено вплив на рівноважний ступінь набухання вмісту НІПАА та МБА у гідрогелевому гомополімері на основі НІПАА (рис.2). Також встановлено, що зі збільшенням вмісту НІПАА та МБА рівноважний ступінь набухання гідрогелів зменшується.

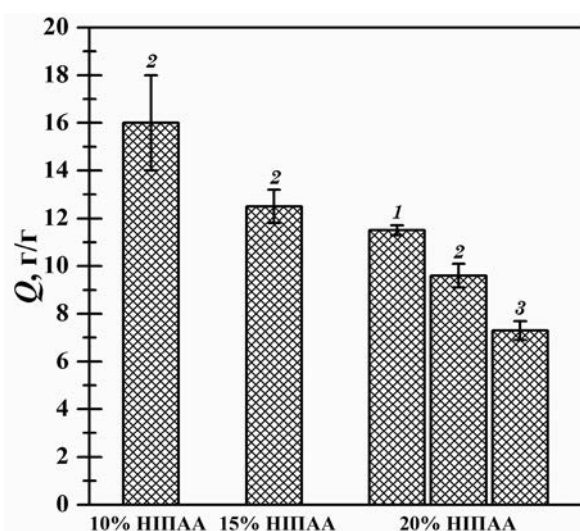


Рис. 2. Залежність рівноважного ступеня набухання (Q) гідрогелів на основі НІПАА при 25 °С із різним вмістом МБА: 1 – 0,05 % МБА; 2 – 0,10 % МБА; 3 – 0,20 % МБА

З огляду на практичний інтерес до термочутливих гідрогелів для розробки на їхній основі актуаторів та складових мікрорідинних приладів, необхідно, щоб вони були міцними, а також містили достатню кількість води. Найвищий рівноважний ступінь набухання мають гідрогелі з 10 % вмістом НІПАА ($Q=16\pm 2$ г/г), однак ці гідрогелі є неміцними через малий загальний вміст зшитого полімеру. Оптимальні параметри має матриця, яка містить 20 % НІПАА та 0,10 % МБА. Тому саме на її основі були отримані співполімерні гідрогелі з 5 та 10 % вмістом АА.

(Спів)полімерні гідрогелі з АА мають більший рівноважний ступінь набухання порівняно з гомополімерним гелем на основі НІПАА (рис.3), що пояснюється заміщенням ліпофільних ланок термочутливого мономера на гідрофільні ланки АА. Так, введення 5 % АА збільшує рівноважний ступінь набухання з $9,3\pm 0,4$ г/г до $12,7\pm 0,4$ г/г, хоча зі збільшенням концентрації АА ступінь набухан-

ня співполімерних гідрогелів майже не змінюється ($Q=12,4\pm 0,7$ г/г для гідрогелю із 10 % вмістом АА).

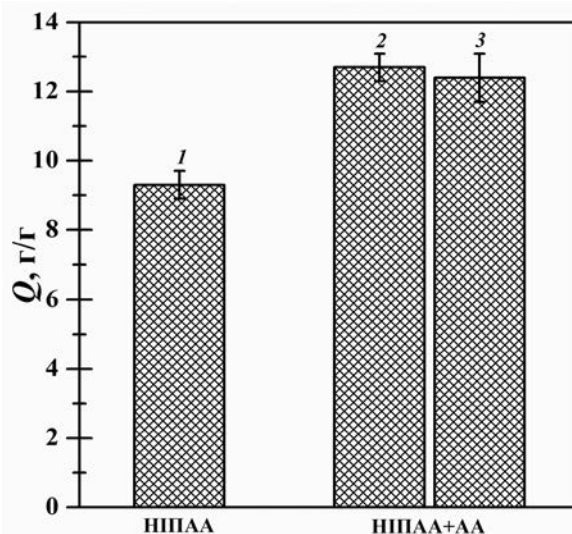


Рис. 3. Залежність рівноважного ступеня набухання (Q) (спів)полімерних гідрогелів при 25 °С: 1 – 100 % НІПАА; 2 – 95 % НІПАА та 5 % АА; 3 – 90 % НІПАА та 10 % АА.

Дослідження процесу полімеризації показало, що введення гідрофільного мономера до складу термочутливої матриці не лише впливає на кінцеві властивості гідрогелю (ступінь набухання та характер його температурної залежності, температуру фазового переходу), але й змінює умови протікання реакції полімеризації, зокрема температуру в процесі полімеризації та час гелеутворення (рис. 4). Так, зі збільшенням вмісту АА зменшується час полімеризації та посилюється екзотермічний ефект реакції.

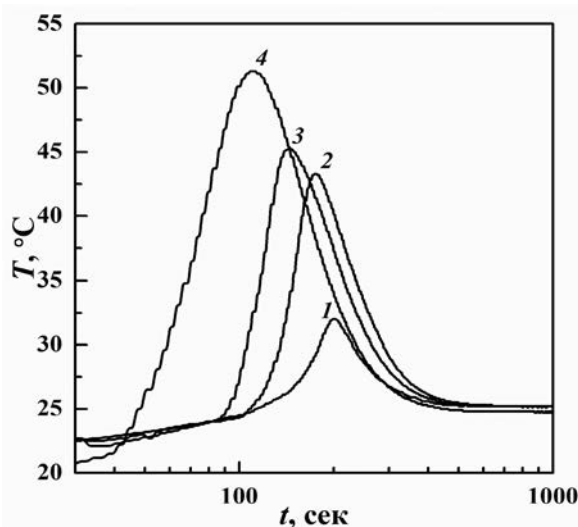


Рис. 4. Зміна температури в процесі полімеризації (спів)полімерних гідрогелів на основі НІПАА: 1 – 100 % НІПАА; 2 – 95 % НІПАА та 5 % АА; 3 – 90 % НІПАА та 10 % АА. Загальний вміст мономерів 20 %, МБА – 0,10 %

Час, коли відбувається утворення суцільної полімерної сітки, називається часом гелеутворення, або золь-гель переходу. Час золь-гель переходу для (спів)полімерних гідрогелів різного складу, а також температура в цій точці наведено у таблиці.

Таблиця. Час золь-гель переходу та температура в точці гелеутворення для (спів)полімерних гідрогелів на основі НППАА та АА

Склад полімерних гідрогелів	Час золь-гель переходу, сек	Температура в точці золь-гель переходу, °C
100 % НППАА	200	32,0
95 % НППАА та 5 % АА	175	43,3
90 % НППАА та 10 % АА	145	45,2
100 % АА	110	51,3

Фазові переходи у (спів)полімерних матрицях досліджено ваговим методом при вимірюванні температурної залежності рівноважного ступеня набухання (рис. 5). Для гомополімерного гідрогелю на основі НППАА та його співмономерів з АА спостерігається різкий фазовий перехід. При цьому температура фазового переходу збільшується зі збільшенням вмісту АА. Так, НКТР гомополімерної матриці на основі НППАА дорівнює приблизно 30° С, для співполімерів НППАА і АА НКТР збільшується і становить близько 35° С та 38° С відповідно при вмісті акриlamіду 5 та 10 %.

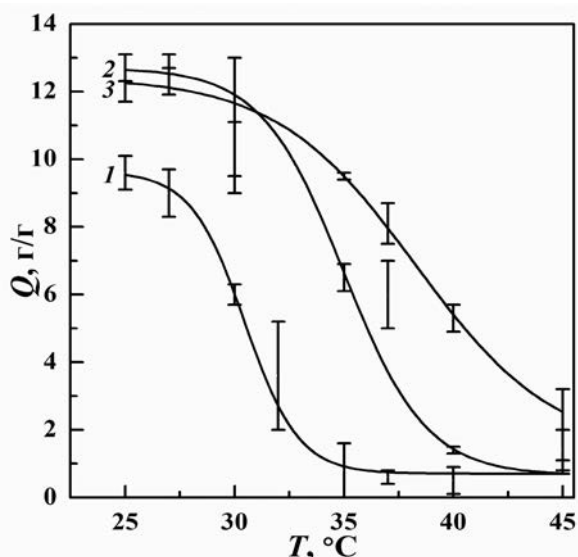


Рис. 5. Температурна залежність рівноважного ступеня набухання (Q) (спів)полімерних гідрогелів на основі НППАА та АА:
1 – 100 % НППАА; 2 – 95 % НППАА;
3 – 90 % НППАА. Загальний вміст мономерів 20 %, МБА – 0,10 %

Однією з найголовніших властивостей «розумних» полімерних систем є швидкість зміни їх фізико-хімічних властивостей при незначних змінах оточуючого середовища. Тому було досліджено вплив акриlamіду на кінетику колапсу (спів)полімерних термочутливих систем. Як видно з рис. 6, зі збільшенням вмісту співмономера швидкість колапсу зменшується. Якщо для гомополіпропілакриlamідної матриці характерне різке зменшення ступеня набухання при зміні температури від 25 до 50° С уже приблизно через 10 хвилин, то введення АА призводить до більш плавної залежності.

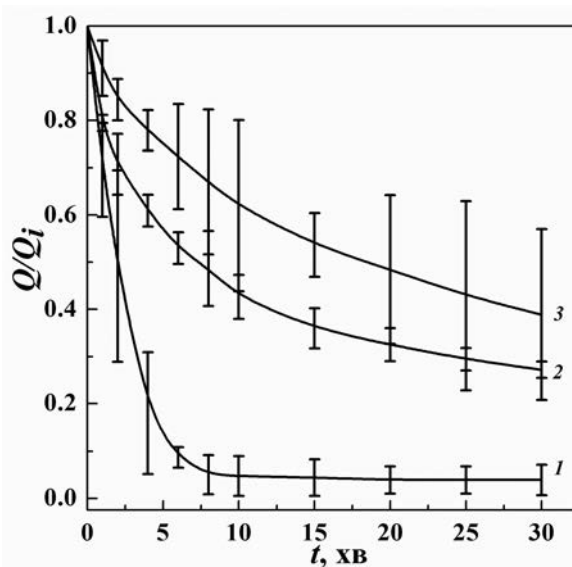


Рис. 6. Зміна приведенного ступеня набухання (спів)полімерних гідрогелів на основі НППАА з часом при зміні температури від 25 до 50° С:
1 – 100 % НППАА; 2 – 95 % НППАА та 5 % АА;
3 – 90 % НППАА та 10 % АА. Загальний вміст мономерів 20 %, МБА – 0,10 %

З одного боку, введення співмономера до складу матриці покращує існуючі властивості термочутливих гідрогелів на основі НППАА (збільшує гідрофільність, міцність, еластичність тощо), а з іншого, – може викликати небажані зміни, наприклад, зменшити швидкість колапсу та збільшити часовий проміжок до настання фазового переходу. Введення наповнювача до складу гідрогелів дозволяє отримати гідрогелеві системи з покращеними експлуатаційними параметрами. Тому наступним кроком дослідження було інкорпорування багатошарових вуглецевих нанотрубок до складу (спів)полімерних гідрогелів на основі НППАА (95 %) та АА (5 %).

У зв'язку з тим, що ВНТ миттєво осідають у воді, для отримання седиментаційно стійких суспензій використовували поверхнево-активні речовини (Тритон Х-100, Твін 80, натрій додецилсульфат, натрій додецилбензенсульфонат). Для визначення оптимального співвідношення

між НТ та різними типами ПАР були приготовлені 0,01 % водні суспензії НТ з різними концентраціями стабілізаторів (від 0 до 1 %).

Як було встановлено з фотокалориметричних та мікроскопічних досліджень, оптимальне співвідношення між ВНТ та стабілізаторами в усіх випадках становить приблизно 1:2. Крім того, показано, що найкращими стабілізуючими властивостями володіють ТХ-100 та НДБС, що можна пояснити присутністю ліпофільного бензолного ядра, за рахунок якого і відбувається їх фізична адсорбція на поверхні ВНТ. Також було визначено оптимальний час обробки ультразвуком водної суспензії ВНТ у присутності стабілізаторів. Встановлено, що мінімальним часом, при якому вже не з'являються агрегати ВНТ, є 10 хвилин.

Введення мономерів у водну суспензію НТ, стабілізованих ПАР може впливати на стійкість системи. Так, якщо додавання АА не впливає на стійкість водної суспензії НТ, то введення НПАА призводить до втрати агрегаційної та седиментаційної стійкості. Причому водні суспензії ВНТ стабілізовані НДБС, виявилися стійкішими у присутності НПАА порівняно з аналогічними системами, стабілізованими ТХ-100. Саме тому при введенні НТ до складу гідрогелевих матриць використовували водні суспензії, стабілізовані НДБС. Було показано, що стабілізатор (0,30 % НДБС) та ВНТ (0,15 %) також впливають на процес полімеризації співполімерного гідрогелю: введення ПАР зменшує тепловий ефект полімеризації, майже не впливаючи на час гелеутворення, тоді як ВНТ навпаки – прискорюють полімеризацію, трохи збільшуючи тепловий ефект порівняно з ПАР. Варто відмітити, що електропровідність гідрогелів з іоногенною ПАР більша, ніж вихідного гідрогелю. Менші значення електропровідності композиту з ВНТ у порівнянні з гідрогелем, який містить ПАР, можна пояснити адсорбцією останнього на поверхні ВНТ, за рахунок чого зменшується його кількість в реакційній суміші і як наслідок – внесок в іонну електропровідність.

Фазові переходи в співполімерних матрицях з інкорпорованими ВНТ та ПАР також були досліджені гравіметричним методом. Показано, що гідрогелі, які містять ПАР, а також ВНТ та ПАР, мають вищі ступені набухання порівняно з вихідним гідрогелем. Це можна пояснити утворенням більшої кількості пор у процесі полімеризації за рахунок стабілізатора. Більше того, присутність ПАР і ВНТ не змінюють температуру фазового переходу. До того ж введення НДБС і ВНТ до складу термочутливих гідрогелів на основі НПАА та АА збільшує швидкість і зменшує час, необхідний для переходу в сколапсований стан (рис. 7).

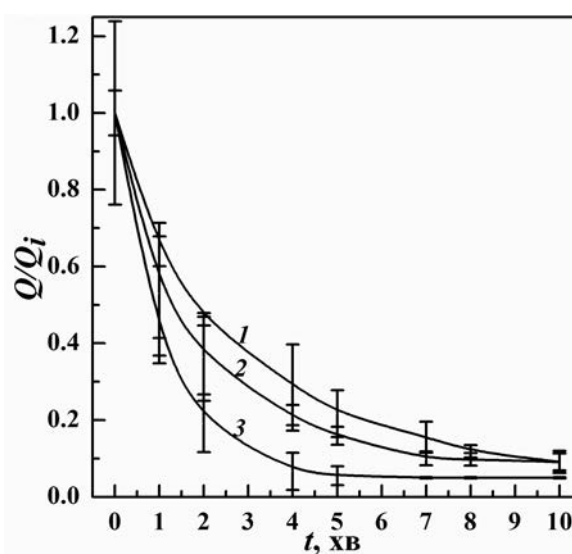


Рис. 7. Зміна приведенного ступеню набухання співполімерних гідрогелів на основі НПАА (95 %) та АА (5 %) з часом при зміні температури з 25 до 50 °С:
1 – вихідна матриця; 2 – гідрогель із 0,30 % вмістом НДБС; 3 – гідрогель із 0,30 % вмістом НДБС та 0,15 % НТ

Таким чином, введення до складу гідрогелевих матриць стабілізованих ВНТ дозволяє отримати більш міцні нанокompозити, які характеризуються підвищеним ступенем набухання і швидкістю колапсу.

Висновки

Розроблено методи синтезу термочутливих гідрогелевих матриць на основі НПАА й АА та методи інкорпорації дезагрегованих багаточарових ВНТ до їх складу. Показано, що зі збільшенням вмісту НПАА та МБА рівноважний ступінь набухання гідрогелів зменшується. Встановлено, що оптимальним співвідношенням між ВНТ та стабілізаторами дорівнює 1:2, а найкращі стабілізуючі властивості мають ТХ-100 та НДБС. Продемонстровано, що введення ПАР і ВНТ до складу термочутливих гідрогелів на основі НПАА та АА збільшує швидкість колапсу та зменшує час їх переходу в сколапсований стан, а також збільшує рівноважний ступінь набухання.

Подяка

Робота виконана за фінансової підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (грант Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених № GP/F36/106).

Список літератури

1. Bromberg L. E. Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery / L. E. Bromberg, E. S. Ron // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 1998. – № 3. – Vol. 31. – P. 197.
2. Samchenko Yu. Multipurpose smart hydrogel systems / Yu. Samchenko, Z. Ulberg, O. Korotych // *Adv. Colloid Interface Sci.* - 2011. - V. 168. – P. 250.
3. Wagner H. D. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix / H. D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldman et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – № 2. – Vol. 72. – P. 188–190.
4. Controlling the dispersion of multiwall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution / J. Lu, N. Grossiord, C. E. Koning et al. // *Carbon.* – 2007. – Vol. 45. – P. 618–623.
5. Carbon Nanotubes as Suitable Interface for Improving Neural Recordings / G. Gemma, I. Xavi, A. Guimera et al. // *Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes* ; Dr. Satoru Suzuki (Ed.). – 2013. – P. ???
6. Carbon Nanotubes – A Potential Material for Affinity Biosensors / Vepa K. Rao, S. Suresh, Mukesh K. Sharma et al. // *Carbon Nanotubes – Growth and Applications* ; Dr. Mohammad Naraghi (Ed.). – 2011. – P. ??
7. Carbon-nanotube-embedded hydrogel sheets for engineering cardiac constructs and bioactuators / Su Ryon Shin, Sung Mi Jung, Momen Zalabany et al. // *ACS Nano.* – 2013. – Vol. 7. – P. 2369–2380.
8. Структура багаточарових карбонанотрубок та нанокмпозитів на їх основі / Е. А. Лисенков, Ю. П. Гомза, В. В. Клепко, Ю. А. Куницький // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2010. – Т. 11. – № 2. – С. 361–366.

O. Korotych, Yu. Sliusar, A. Goncharuk, V. Konovalova, Yu. Samchenko

THERMOSENSITIVE HYDROGELS WITH INCORPORATED CARBON NANOTUBES

Carbon nanotubes (CNTs) are widely used for the creation of variety of nanocomposite materials due to their unique combination of physical, chemical, electrical and mechanical properties. Currently the most interest is the development of composite systems based on polymeric hydrogels and NTs, which can be used as actuators (e.g. artificial muscles), sensors, parts of microfluidic devices etc. The practical usage of CNTs is limited due to their low solubility, and the presence of agglomerates of carbon nanotubes not only increases the amount of filler, but can affect the final properties of nanocomposite materials. Therefore, the influence of the nature and surface-active substances concentration and sonication time on their sedimentation stability was investigated in this work. Furthermore, the influence of monomer composition, surfactants and CNTs on the gelation and physicochemical properties of thermosensitive hydrogels based on N-isopropylacrylamide and acrylamide with multilayer nanotubes was studied too.

Keywords: thermosensitive hydrogels, carbon nanotubes, dispergation, SAS, collapse.

Матеріал надійшов 27.06.2013