

УДК 541.6+678.744

**Синтез и свойства гидрогель-иммобилизованных наночастиц платины**  
**Synthesis and properties of hydrogel-immobilized nanoparticles of platinum**

Яшкарова М.Г., Оразжанова Л.К., Мусабаева Б.Х., Кливенко А.Н.

*Семипалатинский государственный университет им. Шакарима (E-mail: kafchem@semgu.kz)*

Полимерлі әдіспен тұрақтандыру арқылы натрий акрилатымен тұрақтандырылған платина наномөлшерлі бөлшектері алынды. Оларды полиакриламид гидрогелі торына иммобилдеу іске асырылды. Қоршалған иондарға, аралас еріткіштер құрамына (су – этил спирті, су – ацетон) қатысты алынған гидрогельдердің көлем-фазалық сипаттамалары зерттелді. ПАА–АkNa–Pt гидрогелінің рН-сезімталдығы, гидрогелдердің сулы ерітіндідегі ісіну динамикасы анықталды. Сұйықтықтың гидрогель көлеміне диффузиялану механизмі зерттелді. Судың ПАА–АkNa–Pt гидрогелі көлеміне диффузиялануы Фик заңына бағынады.

By polymeric method of stabilization have been obtained nanoparticles of platinum stabilized by sodium akrylate. The immobilization of obtained nanoparticles in a grid of polyacrilamyde hydrogel is carried out. Volume-phase characteristics of the synthesized hydrogels depending on an ionic medium, structure of the mixed solvent (water – ethyl spirit, water – acetone) are investigated. It is revealed that hydrogel PAA–AkNa–Pt is pH-sensitive. Dynamics of swelling of hydrogel in water solutions is defined. The mechanism of diffusion of a liquid in hydrogel volume is studied. Water diffusion in volume of hydrogel PAA–AkNa–Pt submits to Fick's law.

Одной из актуальных задач современной нанонауки (нанохимии, нанофизики, нанобиологии и т.д.) является создание структур, обладающих совершенно новыми физическими, химическими и биологическими свойствами. Наноразмерность частиц делает возможным конструирование макрообъектов с заданными свойствами, что выдвигает их в качестве перспективных материалов и реагентов, используемых практически во всех отраслях промышленности (машиностроении, вычислительной технике и электронике, медицине и пр.) [1].

Весьма интересным объектом в данном направлении являются полимерные гидрогели — стимулчувствительные материалы, способные откликаться на внешние стимулы (рН, температуру, ионную силу и др.) [2]. При воздействии внешних факторов происходит адекватное изменение формы, размеров и структуры гидрогеля, что обеспечивает получение целого ряда регулируемых и контролируемых систем. Важной особенностью полимерных гидрогелей является возможность иммобилизации в матрицу гидрогеля различных систем — коллоидных растворов, белков, линейных и сетчатых полимеров. Следствием подобных модификаций является создание новых наносистем, обладающих целым рядом уникальных свойств.

Особого внимания заслуживают полимерстабилизированные гидрогель-иммобилизованные наночастицы благородных металлов, обладающие значительными каталитическими, бактерицидными (серебро) свойствами и стабильно сохраняющие наноразмерное состояние в течение длительного времени.

В данной работе приведены результаты исследования свойств полиакриламидного гидрогеля с иммобилизованными наночастицами платины, стабилизированными акрилатом натрия.

## Экспериментальная часть

Для синтеза наночастиц платины использовали раствор платины хлорной (ч.д.а.), акрилат натрия (ч.д.а.). Гидроксид натрия, гидроксид аммония, соляную кислоту, хлорид калия использовали марки «ч» и «ч.д.а.» без дополнительной очистки.

Наночастицы платины получили согласно методике [3] путем смешивания свежеприготовленного раствора  $PtCl_4$  с раствором акрилата натрия. Реакционную смесь кипятили в течение 30 мин.

Гидрогель полиакриламид – акрилат натрия – платина (ПАА–АкNa–Pt) синтезировали методом радикальной полимеризации [3]. Реакционную смесь, состоящую из коллоидного раствора платины, акриламида (исходный мономер), бисакриламида (сшивающий агент) и аммония надсернистого (инициатор), тщательно перемешивали и термостатировали при 60 °С в течение 30 мин. Полученные образцы вымачивали в дистиллированной воде в течение недели и высушивали до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу.

Была изучена кинетика набухания гидрогеля в водной, щелочной (NaOH,  $NH_4OH$ ) и кислой средах (HCl).

Степень набухания  $\alpha$  определяли гравиметрически [4]. Навеску гидрогеля диаметром 1 см и длиной 0,3–0,4 см выдерживали в растворителе (воде, HCl (0,1 М), NaOH (0,1 М) и  $NH_4OH$  (5 %)) до установления равновесия. Образцы аккуратно извлекали из растворителя, избыток жидкости с поверхности геля удаляли фильтровальной бумагой. Для исключения испарения с поверхности и объема гидрогелевого образца взвешивание проводили в закрытых бюксах. Затем образец длительное время высушивали в вакуум-сушильном шкафу до постоянного значения массы. Содержание растворителя в геле рассчитывали по формуле:  $\alpha = (m - m_0)/m_0$ , где  $m$  и  $m_0$  — массы равновесно набухшего и сухого геля соответственно, г. Значение степени набухания определяли как усредненное значение трех параллельных опытов.

Динамику набухания геля в водных растворах рассчитывали по методике [5]. Скорость набухания вычисляли по формуле

$$kt^n = M_t/M_\infty,$$

где  $k$  — постоянная скорости набухания;  $n$  — характеристическая экспонента, описывающая механизм транспорта жидкости;  $t$  — время абсорбции;  $M_t$  — масса воды, абсорбированной за время  $t$ ,  $M_\infty$  — масса воды, абсорбированной за неопределенное время  $t_\infty$ . Константу  $k$  принимали как точку пересечения касательной к кривой зависимости  $\ln(M_t/M_\infty)$  от  $\ln t$  с осью ординат, константу  $n$  — как тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости  $\ln(M_t/M_\infty)$  от  $\ln t$ , при условии, что  $M_t/M_\infty < 0,6$ .

Были определены объемно-фазовые переходы гидрогеля при изменении ионной силы и состава смешанного растворителя. Предварительно взвешенные образцы выдерживали в течение одних суток в растворах хлорида калия (1 М; 0,1 М; 0,01 М; 0,001 М), затем проводили повторное взвешивание.

Для определения влияния смесей вода – этиловый спирт, вода – ацетон на фазовые характеристики ПАА образцы гидрогеля погружали в серию растворов с различным объемным соотношением.

## Результаты и обсуждения

Среди методов стабилизации наноразмерных частиц металлов наибольшее значение имеют электростатический (зарядовый) и полимерный (стерический) способы [6]. В данной работе был использован стерический способ. Возможность полимерной стабилизации определяется тем, что пространственные размеры полимеров сопоставимы с диапазоном сил лондоновского притяжения между частицами. По мнению авторов [6], полимеры с  $M_r > 10^4$  являются наиболее подходящими для стабилизации коллоидных частиц.

В таблице 1 и на рисунке 1 представлены результаты исследования кинетики набухания гелей ПАА и ПАА–Pt в воде. Как видно из таблицы, для чистого ПАА-геля  $\alpha$  составляет 10,8, в то время как для системы ПАА–Pt эта величина в 2 раза больше — 20,93.

Как видно из рисунка 1, для гидрогеля, содержащего наночастицы платины,  $M_\infty$  (масса жидкости, сорбированной гидрогелем в равновесном состоянии) составляет 21,93, а для чистого полиакриламидного геля —  $M_\infty = 11,6$ . Наличие в полимерной сетке иммобилизованных наночастиц платины приводит к увеличению степени набухания. По-видимому, это связано со специфическим взаимодействием электростатического характера между гидрогелевой сеткой и внедренными наночастицами платины.

Кинетика набухания гидрогелей в воде

ПАА			ПАА–АкNa–Pt			<i>t</i>
$M_t$	$M_t/M_0$	$\alpha$	$M_t$	$M_t/M_0$	$\alpha$	
0,00855	1	10,8	0,0239	1	20,93	0
0,01420	1,6608		0,0577	2,414226		5 мин
0,01975	2,3158		0,0754	3,154812		10 мин
0,03055	3,5731		0,0906	3,790795		15 мин
0,04595	5,3743		0,133	5,564854		30 мин
0,06145	7,1871		0,2055	8,598326		60 мин
0,07010	8,1988		0,296	12,38494		120 мин
0,08205	9,5965		0,3528	14,76151		180 мин
0,09590	11,2164		0,5058	21,16318		24 ч
0,10235	11,9708		0,5244	21,94142		48 ч
0,10460	12,2340		0,542	22,67782		72 ч

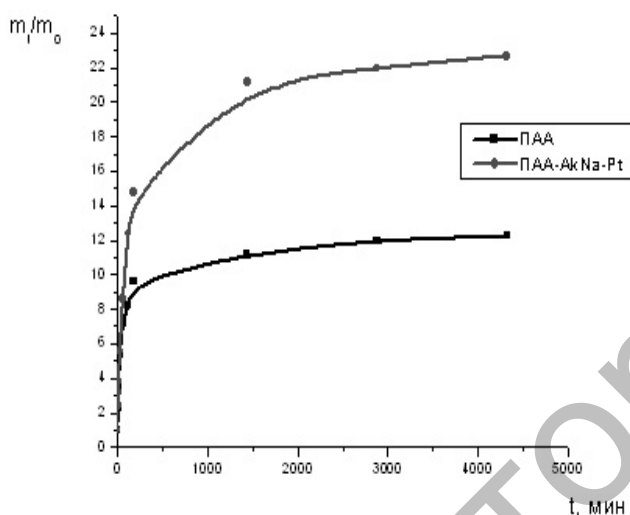


Рис. 1. Кинетика набухания гидрогелей в воде:  $m_0$  — начальная масса образца;  $m_t$  — масса геля, находившегося в растворе в течение времени  $t$

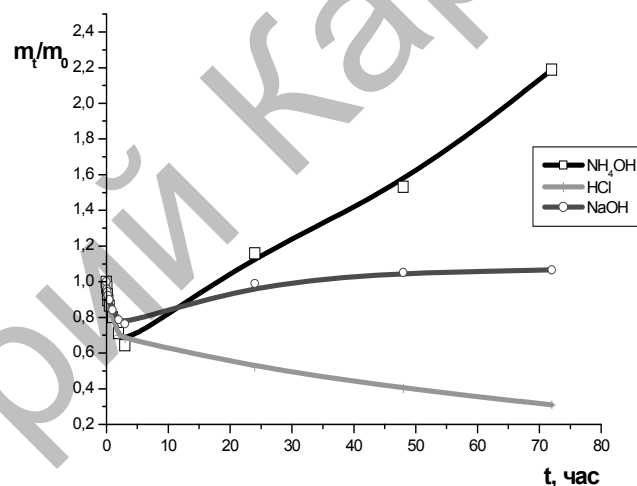


Рис. 2. Кривые равновесного набухания гидрогеля ПАА–АкNa–Pt

На рисунке 2 представлены кривые равновесного набухания гидрогеля ПАА–АкNa–Pt в растворах HCl, NaOH, NH<sub>4</sub>OH.

Как видно из рисунка, гидрогель сжимается в течение первых суток — он является pH-чувствительным. В растворах NH<sub>4</sub>OH и NaOH спустя сутки гидрогель постепенно набухает, что, по-видимому, является следствием образования комплексных соединений платины. Одноименно-заряженные комплексные ионы способны под действием электростатических сил отталкиваться друг от друга, что приводит к растягиванию полимерной сетки. Сжатие гидрогеля в растворе соляной кислоты обусловлено тем, что наличие большого количества ионов водорода смещает равновесие, установившееся в системе, в сторону ассоциации заряженных звеньев цепи.

Из зависимости  $\ln(M_\infty/M_t)$  от  $\ln t$  были определены характеристическая константа гидрогеля  $k$  и характеристический экспонент  $n$ , описывающие механизм диффузии жидкости в объем геля (рис. 3).

Согласно Пеппас и другим [7], динамика набухания гидрогелей зависит от относительного вклада диффузии молекул жидкости и релаксационных процессов сшитых цепей полимера. При  $n = 0,5$  процесс диффузии внутрь геля подчиняется закону Фика, если  $n > 0,5$  — происходит аномальный транспорт жидкости, а при  $n = 1$  реализуется релаксационно-контролируемый транспорт молекул воды в объем сетки.

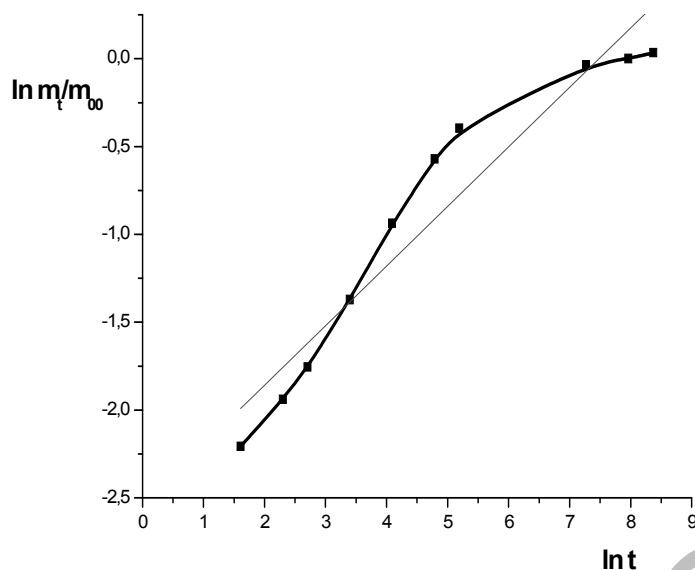


Рис. 3. Кинетика набухания гидрогеля ПAA–AkNa–Pt (логарифмическая зависимость)

В таблице 2 представлены значения характеристической константы и характеристического экспонента. Как видно из таблицы, механизм диффузии в случае гидрогеля ПAA–AkNa–Pt подчиняется закону Фика.

Таблица 2

Значения характеристической константы и характеристического экспонента для системы ПAA–AkNa–Pt

Система	$n$	$k$	Механизм диффузии
ПAA/AkNa–Pt	0,34	0,08	По закону Фика

С увеличением ионной силы раствора гидрогель ПAA–Pt сжимается (рис. 5), что, по-видимому, вызвано силами электростатического характера.

С изменением состава растворителя гидрогель коллапсирует (рис. 6). Сжатие геля, очевидно, происходит вследствие того, что органический растворитель, поглощая воду из объема гидрогеля, подавляет диссоциацию заряженных звеньев полимерной сетки, сопровождающуюся резким сжатием гидрогеля.

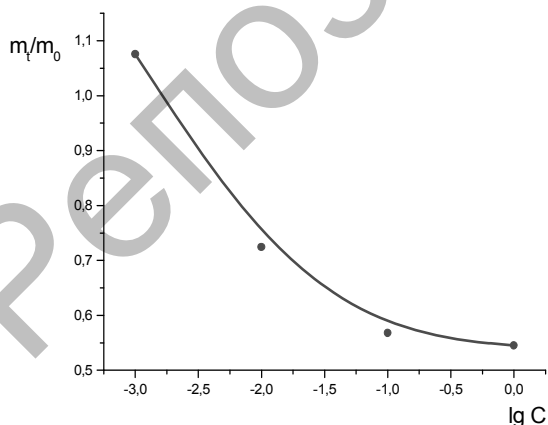


Рис. 5. Зависимость степени набухания ПAA–AkNa–Pt от ионной силы

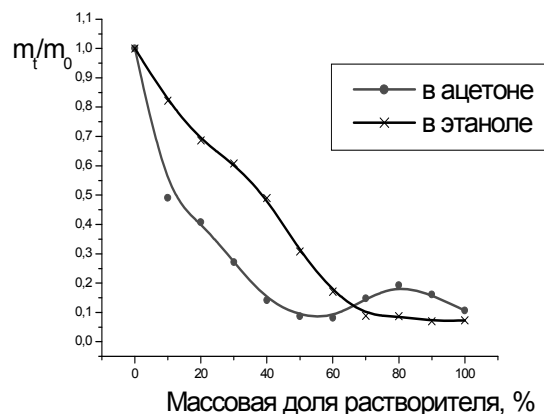


Рис. 6. Зависимость степени набухания ПAA–AkNa–Pt от состава растворителя

Таким образом, анализ результатов показывает возможность стабилизации коллоидных частиц платины в объеме сетки гидрогеля. Полученные гидрогели являются стимулчувствительными (рН, ионная сила раствора, состав растворителя). Процесс диффузии воды внутрь гидрогеля подчиняется закону Фика.

## References

1. *Tatykhanova G.S., Arinov B.Zh. et al.* Design of hybrid nanocomposites based on silica nanoparticles and synthetic polyelectrolytes // Abstr. of the III International Scientific Conference «Modern tendencies of development of science in Central Asia». — Almaty, September 28–29, 2007. — P. 164.
2. *Tatykhanova G.S., Arinov B.Zh. et al.* Design of hybrid nanocomposites based on silica nanoparticles and synthetic polyelectrolytes // «Kachak» science-technical societies letter. — 2007. — № 17. — P. 235–236.
3. *Hussain I., Brust M. et al.* Preparation of Acrylate-Stabilized Gold and Silver Hydrosols and Gold-Polymer Composite Films // *Langmuir*. — 2003. — Vol. 19. — P. 243–247.
4. *Musabaeva B.Kh.* Physico-chemical characteristics of polyakrylamid hydrogels containing polymer protected nanoparticles of gold // *Vestnik SGU named after Shakarim*. — 2009. — № 2. — P. 135–138.
5. *Kim B., Flamme K.L., Peppas N.A.* Dynamic swelling behavior of pH-sensitive anionic hydrogels used for protein delivery // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2003. — Vol. 89. — P. 1606–1613.
6. *Pomogaylo A.D.* Polymer-immobilized nanosized and clusterparticles of the metals // *Uspekhi khimii*. — 1997. — № 66(8). — P. 750–791.
7. *Peppas P., Rivas B.L. et al.* Water soluble polymer-metal ion interactions // *Progr. Polym. Sci.* — 2003. — Vol. 18. — P. 173–208.

ӨОЖ 662.62.54.116

## Көмірдің термиялық деструкциясына минералды қоспалардың әсері

### Influence of mineral impurities on thermal degradation of coals

Мамраева К.М.<sup>1</sup>, Молдыбаев А.Б.<sup>2</sup>, Шащанова Р.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: kargu\_chem@ksu.kz);*

<sup>2</sup>*«ҚР Органикалық синтез және көмірхимиясы институты» ЖШС, Қарағанды*

Для установления характера превращения углей в процессах гидрогенизации важное место занимает исследование процессов, протекающих при их термической переработке, на основе данных физико-химических методов анализа. Для идентификации существующих и разработки новых способов переработки углей с целью получения газообразного и жидкого топлива необходимы данные о закономерностях разложения угольной массы в различных условиях. С этой целью изучено влияние минеральных компонентов на термическую деструкцию угля Шубаркольского месторождения. Присутствующие в составе угля глинистые минералы оказывают крекирующие действия, тем самым увеличивая глубину превращения сырья.

For an establishment of character of metamorphosis of coal in hydrogenation processes the important place occupies research of the processes proceeding at their thermal processing on the basis of data of physical and chemical analysis methods. Data about regularity of coal mass decomposition in various conditions is necessary for identification existing and working out of new processing methods of coals to obtaining of gaseous and liquid fuel. Influence of mineral components on thermal destruction of coal of the Shubarkol deposit is studied. Present at composition of coal clay minerals render cracking actions, thereby increasing conversion of raw materials.

Қазақстанда энергетикалық аз күкіртті, фосфоры төмен көмірдің мол қоры бар, ол химиялық өнімдерді алу үшін технологиялық шикізат ретінде пайданылады. Көмірдің қоры көп болғандықтан, оны синтетикалық газ тәрізді, сұйық және қатты отындар өндірісінде келешегі мол шикізат ретінде қарастыруға болады. Сондықтан көмірді жоғары кәсіби деңгейде қолдану үшін оның химиялық құрамын, құрылысын, физика-химиялық және техникалық қасиеттерін білу қажет.