

<sup>1</sup>Нақан Ұлантай\*, <sup>2</sup>Толқын Балғын, <sup>1</sup>Е.И. Кульдеев, <sup>1</sup>Г.Ж. Елигбаева,  
<sup>1</sup>Д.Б. Адиканова, <sup>1</sup>М.Е. Нурсұлтанов, <sup>1</sup>Е.Шаймардан  
<sup>1</sup>Satbayev University, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>А.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты, Алматы, Қазақстан

\*e-mail: ulantaynakan@gmail.com

## ТЕРМОСЕЗІМТАЛ ГИДРОФИЛЬДІ СОПОЛИМЕРЛЕРДІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ СИПАТТАМАСЫ

**Андатпа.** Зерттеу жұмысында термосезімтал суда еритін сополимерлер метакрил қышқылы мен N-изопропилакриламид негізіндегі мономерлердің әр түрлі ара қатынасында заттық иницирлеу жолымен радикалды полимерлеу арқылы ертіндіде полимерленіп алынды. Осы синтезделіп алынған сополимерге сипаттама беру мақсатында әр түрлі заманауи зерттеу әдістерімен талдау жасалды. Суда еритін сополимерлердің құрлымы мен құрамы инфрақызыл спектр (ИК) арқылы гомополимермен салыстыра зерттеліп, талдау жасалды. Термосезімтал сополимердің термиялық қасеттері термогравиметриялық талдау (ТГА) және дифференциалды сканерлеуші колориметрлік (ДСК) әдістермен зерттелді. Термогравиметриялық талдауда сополимердің массасын жоғалтуы екі сатыда өтетіні және максималды ыдырау температурасы (PDTmax) анықталды. ДСК зерттеу әдісі арқылы НИПААМ-МАК сополимерінің шынылану температурасы анықталды. Сонымен бірге осы сополимердің беттік морфологиясына оптикалық микроскоп арқылы талдау жасалды.

**Негізгі сөздер:** метакрил қышқылы, N-изопропилакриламид, сополимерлер, термосезімтал сополимерлер.

**Кіріспе.** «Ақылды» немесе «стимулсезімтал» деп аталатын полимерлік материалдар өзінің ерекше қасиеттерімен зерттеушілерге ерекше қызығушылық танытуда. Бұл материалдар өздерінің бағалы қасиеттерімен медицинада, биотехнологияда, электроникада, экологиялық мәселелерді шешуде тағы басқа қажетті салаларда кең қолданысқа ие. Осы стимулсезімтал деп аталатын полимерлерге көптеген ғалымдар зерттеу жұмыстарын жүргізгенімен ғылым мен техниканың дамуына, жаңа қолданыс саласының табылуына, осы полимерлерге деген сұраныстың артуына байланысты стимулсезімтал полимерлерді зерттеу ары қарай жалғасуда. Сондықтан осы полимерлерді әлі де терең зерттеу бүгінгі заманның талабы [1-3].

Термосезімталдығымен ерекшеленетін N-изопропилакриламид негізіндегі жасанды сополимерлер, атап айтқанда, ПолиНИПААМ-ның медицина және биология (имобилизациялау, тасымалдау) саласына қолданысқа енгізілуі оның төмен критикалық еру температурасы (32-34<sup>0</sup>С) адамның физиологиялық температура диапазонына жақын орналасуында [4-6]. Мұндай төмен критикалық еру температурасына N-изопропилакриламидтің бүйір тізбегіндегі гидрофильді амид топтары (CONH) мен гидрофобты изопропил топтары жауап береді. ТКЕТ-тен жоғары температурада полиНИПААМ гидрогелінде және сызықты полимерінде күрт жиырылу және тұнбаға түсу (мөлдірлігін жоғалту) құбылыстары пайда болады [7-10].

**Бастапқы заттардың сипаттамасы мен зерттеу әдістері.** N-изопропилакриламид (НИПААМ) – «Kohjin» (Жапон) фирмасының өнімі құрамындағы тежегіштен, оны 40<sup>0</sup>С-та гександа қайта кристалдау арқылы тазалап алынған өнім.

Метакрил қышқылы (МАК) және азо-бис-изомай қышқылының динитрилі (АИБН) Sigma - Aldrich фирмасының өнімі.

Сополимерлердің физика-механикалық қасиетін, термотұрақтылығын бағалау және полимерге ғана тән шынылану температурасын анықтау мақсатында термогравиметриялық («TGA/SDTA851e, METTLER TOLEDO», Швейцария) және дифференциалды сканерлеуші колориметрлік талдау әдістері («NETZSCH DSC200 PC») пайдаланылды, осы арқылы НИПААм-МАҚ сополимерлерінің термиялық қасиеттеріне талдау жасалды.

Зерттелетін гомо және сополимердің құрлысын, құрамын, құрылымын анықтауда Инфрақызыл спектрлер (ИК-спектрлер) әдісі қолданылып, «Satellite FTIR Mattson» апаратында  $4000-400\text{ см}^{-1}$  диапазонында спектрлер жазылып, талдау жасалды.

Полимердің беттік морфологиясын анықтау мақсатында сандық оптикалық микроскоп Leica DM 6000M (Швейцария) апараты қолданылды.

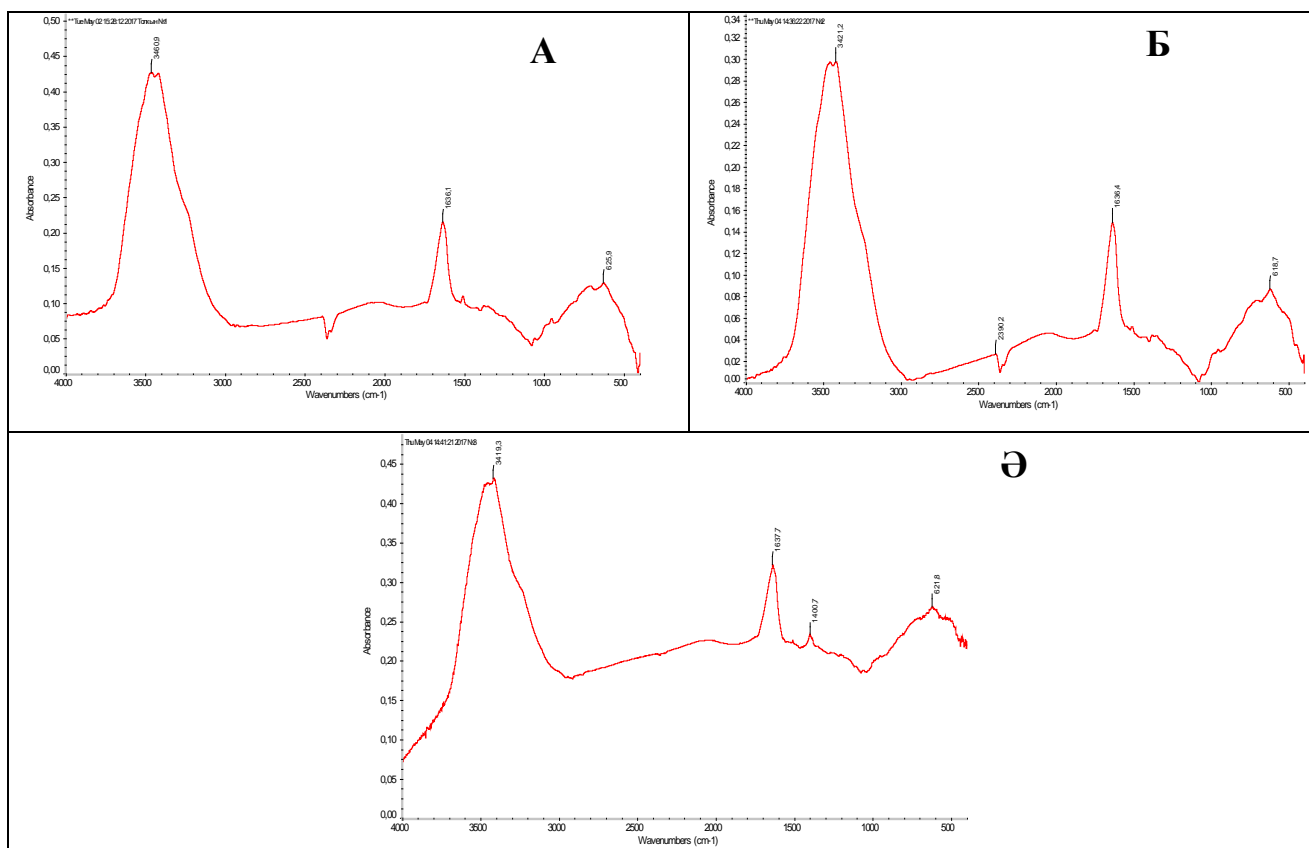
**Нәтижелер және оларды талдау.** Ұсынылған жұмыста полиметакрил қышқылы (ПолиМАҚ) және N-изопропилакриламид (НИПААм) пен Метакрил қышқылы (МАҚ) негізіндегі сополимерлерге сипаттама беру мақсатында мономерлердің әр түрлі мольдік қатынасында (10-90 және 30-70 (НИПААм-МАҚ) моль %) заттық иницирлеу жолымен, сулы ортада (мономерлік қоспа еріткіштің ара қатынасы 30:70%) синтезделіп алынып, гександа тұндырылды. Тұрақты массаға жеткенге дейін кептірілді.

НИПААм-МАҚ және ПолиМАҚ сополимерінің құрамын, құрлымын анықтау мақсатында заманауи зерттеу әдістерінің бірі, яғни инфрақызыл спектроскопия (ИК) әдісі қолданылды.

Синтезделіп алынған НИПААм-МАҚ және ПолиМАҚ полимерлерінің ИК-спектріндегі  $400-4000\text{ см}^{-1}$  жұтылу жолақтары жазылды (1-сурет). Мұнда НИПААМ-МАҚ және ПолиМАҚ полимерлерінің функционалдық топтар беретін сигналдар, яғни –ОН топтары  $3200-3550\text{ см}^{-1}$ , С=О топтары  $1620-1680\text{ см}^{-1}$  аралығындағы және С=О тобы  $610-680\text{ см}^{-1}$  көрсетілген. Тек НИПААМ –МАҚ сополимерінің 70:30 қатынасында  $2390\text{ см}^{-1}$  NH тобының болуымен ерекшеленген. Синтезделген НИПААм-МАҚ сополимерінің ИК-спектрлері 1-кестеде келтірілген.

1-кесте. **НИПААм–МАҚ сополимерлерінің ИК спекторскопиядағы функционалдық топтарының сигналдары**

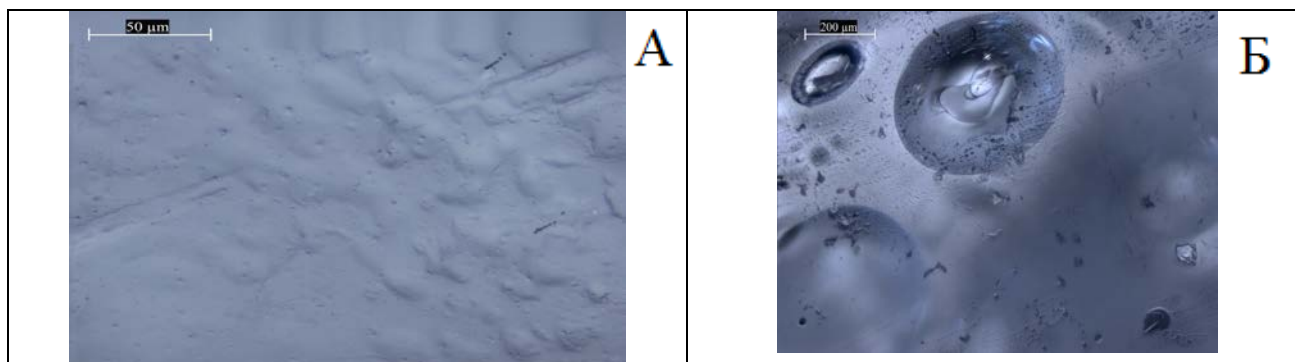
Үлгі		Функционалдық топ	ИК ( $\text{см}^{-1}$ )
А	БМҚ [НИПААм:МАҚ] 30:70	С=О	1636,4
		ОН	3421,2
		С=О	618,7
		N-H	2390,
Б	БМҚ [НИПААм:МАҚ] 10:90	С=О	1636,1
		С=О	625,9
		ОН	3460,9
Ә	Поли МАҚ	С=О	1637,7
		ОН	3419,3
		ОН	1400,7
		С=О	612,8



БМҚ [НИПАМ–МАҚ]= 10-90 (а), 30-70(б) және полиМАҚ (ә) моль.%;

**1-сурет.** НИПАМ – МАҚ сополимерінің ИК спектрлері

НИПААМ – МАҚ негізіндегі сополимерлерді ИК спектр әдісімен зерттеумен қатар, олардың беттік морфологиясы оптикалық микроскоп көмегімен зерттелді. 2 - суретте БМҚ 30:70 қатынаста болатын сополимердің 50 және 200µm өлшемде оптикалық микроскоптағы микро суреті көрсетілген. Мұнда 50 µm болатын микро суретке (А суретте) қарағанда сополимердің беткі қабаты тегіс емес, әр түрлі өлшемдегі саңылаулардан тұратынын көруге болады. Өлшемі 200 µm болғанда (Б суретте) тіпті де айқындала түсті. Бұл саңылаулар сополимердің ішкі құрлымының кеуекті екенін әрі еріткіштерде еруге бейім болатын сызықты полимер екенін көрсетті.



БМҚ [НИПААМ-МАҚ]=30:70 моль.%; 70% H<sub>2</sub>O;

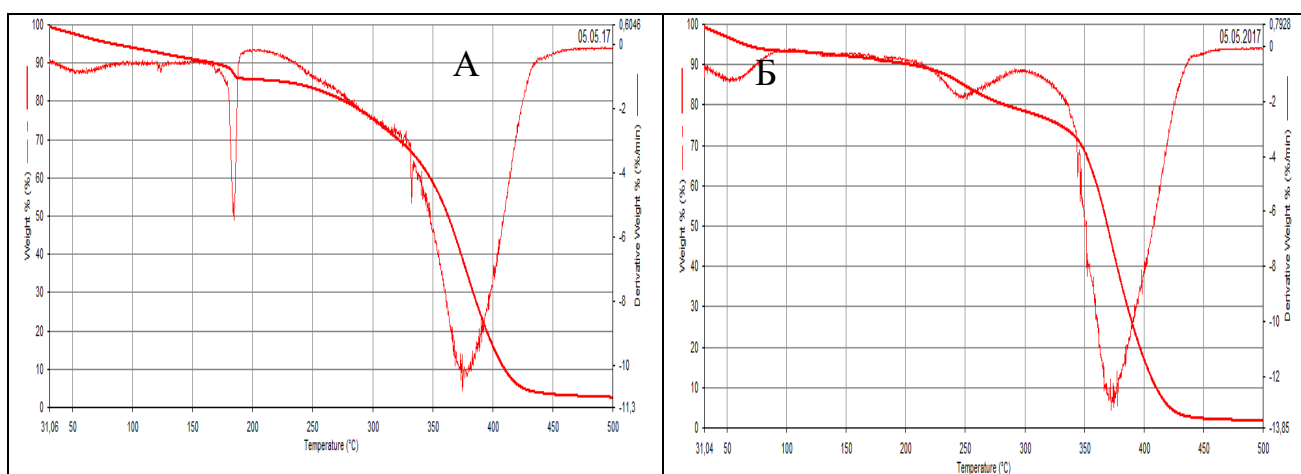
**2-сурет.** НИПААМ – МАҚ сополимерінің оптикалық микроскоптағы микро суреті

Зерттелетін сополимерлердің термиялық қасиеттерін анықтау мақсатында, термогравиметриялық (ТГА) және дифференциалдық сканерлеуші калориметрлік (ДСК) заманауи зерттеу әдістерімен талдау жасалды. 3 – сурет және 2 – кестеде сополимердің екі саты бойынша деструкцияға ұшырауы көрсетілген.

2-кесте. НИПААм-МАҚ негізіндегі сополимерлерінің термиялық сипаттамасы

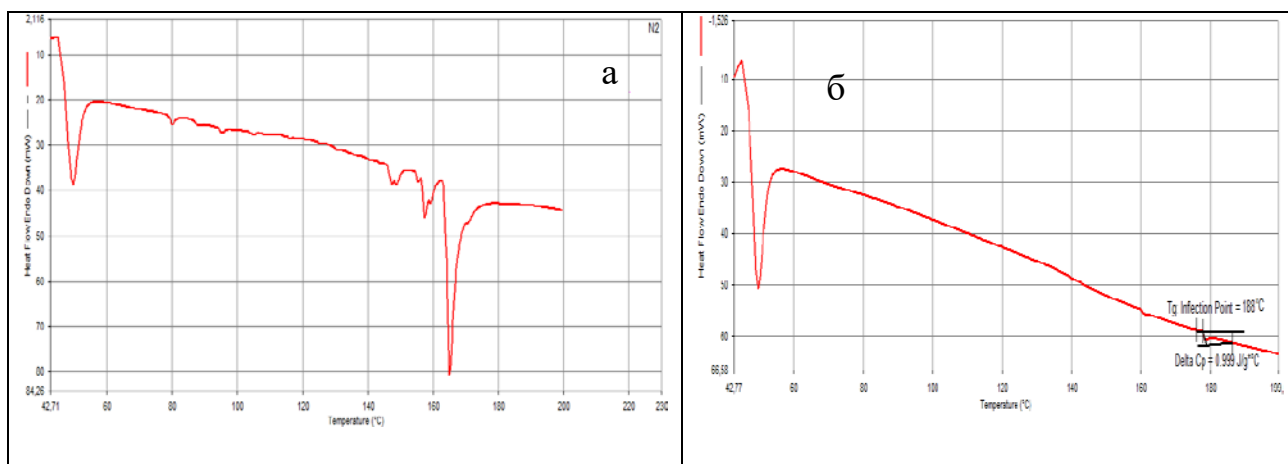
	[НИПААм-МАҚ], Мол.%	T <sub>ш</sub> , °C	Температура аралық °C	Жоғалған масса %	Қалдық масса %	PDTmax °C
А	10-90	188	30-200 200-500	10 87,8	90 2,2	371
Б	30-70	165	31-200 227-900	14 83,7	86 2,3	375

Бастапқы мономер құрамында НИПААм буыны 10% болғанда 30-200<sup>0</sup>С температуралық аралықта сополимер бастапқы салмағының 10% жоғалтса, 200-500<sup>0</sup> С температуралық аралықта 87,8% массасын жоғалтып 2,2% қалдық қалады. Ал, бастапқы мономер құрамында НИПААМ мөлшері 30% болғанда 30-200<sup>0</sup>С температуралық аралықта сополимер бастапқы салмағының 14% жоғалтады және 200-500<sup>0</sup>С аралығында 83,7% массасын жоғалтып, 2,3% қалдық қалады. НИПААм-МАҚ негізіндегі сополимердің максималды ыдырау температурасы 371<sup>0</sup> С және 375<sup>0</sup>С көрсетеді. НИПААм негізіндегі сополимерді гомополимерімен салыстырғанда, сополимер құрамында нипаамның үлесі көп болса термиялық тұрақтылығы азаяды және олар жоғары температурада бірдей ыдырау процесін көрсетеді. МАҚ-мен байытылған сополимерлер жақсы термиялық тұрақтық көрсетеді, бірақ олардың негізгі ыдырау облысы екі сатымен жүреді [3].



БМҚ[НИПААм-МАҚ] = 10-90 (а) және 30-70 (б); моль. %

3-сурет. НИПААм-МАҚ сополимерінің термогравиметриялық талдауы



БМҚ[НИПААм-МАҚ] = 10-90 (а) және 30-70 (б); моль. %

**4-сурет.** НИПААм-МАҚ сополимерінің дифференциалды сканерлеуші калориметрлік талдауы

Шынылану температурасы ( $T_{ш}$ ) полимерлер үшін өте маңызды. Ол полимерлердің жылу сиымдылық ( $C_p$ ) критерилері ретінде көп қолданылады. НИПААм – МАҚ сополимерінің шынылану температурасы дифференциалдық сканерлеуші калориметрлік әдіс арқылы анықталды. 4 – сурет және 2 – кестеде сополимерінің шынылану температуралары көрсетілген. Әдебиеттерде полиМАҚ-тың шынылану температурасы  $228^{\circ}\text{C}$ , ал полиНИПААм-ның шынылану температурасы  $85\text{-}130^{\circ}\text{C}$  температура аралығында орналасқан [11]. Ал осы екі мономерден алынған сополимердің  $T_g$  температурасы НИПААм мөлшері 10% болғанда (а сурет)  $188^{\circ}\text{C}$  ал, сополимер құрамында НИПААм мөлшері 30% болғанда  $65^{\circ}\text{C}$  болады. Сополимер құрамында НИПААм буындарының мөлшері артқанда  $T_g$  – дың төмендеуі полиНИПААмның шынылану температурасына қарай ығысуынан болады. Бұл мәндер теориялық мәндерге жақын.

**Қорытынды.** Қорыта келгенде, N-изопропилакриламидтің ТКЕТ және басқа да қасиеттерін модификациялау мақсатымен синтезделген НИПААм мен МАҚ мономерлерінің әр түрлі қатынасында сополимерлер мен гомополимер заттық иницирлеу жолымен, ертіндіде синтезделіп алынды. Алынған полимерлердің құрлымы, құрлысына инфрақызыл спектроскопия әдісі арқылы зерттеліп, талдау жасалды. Заманауи физика-химиялық және физика-механикалық әдістердің көмегімен зерттелетін полимерлердің температураға тұрақтылығы және полимерге тән шынылану температурасы анықталып, беттік морфологиясы зерттелді.

**REFERENCES**

[1] Hoffman Allan S. Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2002;54: 1:3–12. [http://dx.doi.org/10.1016/s0169-409x\(01\)00239-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0169-409x(01)00239-3).  
 [2] Qu Jin, Zhao Xin, Ma Peter X., Guo Baolin. Injectable antibacterial conductive hydrogels with dual response to an electric field and pH for localized “smart” drug release. *Acta Biomaterialia*. 2018;72: 55–69. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2018.03.018>.  
 [3] Ulantay Nakan, Grigoriy A Mun, Yerengaip M Shaikhutdinov, Gulzhakhan Zh Yeligbayeva, Shayahati Bieerkehazhi, El-Sayed Negim, Hydrogels based on N-isopropylacrylamide and 2-hydroxyethylacrylate: synthesis, characterization and investigation of their antibacterial activity, *Polymer International* 2020 (IF=2.5), (wileyonlinelibrary.com) <http://dx.doi.org/10.1002/pi.6065>  
 [4] Wang Y., Byrne J. D., Engineering nanomedicines using stimuli-responsive biomaterials // *Adv Drug Deliv Rev*. - 2012. – Vol. 64(11).  
 [5] Mahajan A., Aggarwal G. smart polymers: sinnovation in novel drug delivery: *Internat. J. Drug Dev. Res.* – 2011. - Vol. 3. –P. 16.  
 [6]. Traitel T., Goldbart R., Kost J, Modified pectin-based carrier for gene delivery: cellular barriers in gene delivery course // *J. Biomat. Sci., Polym. Ed.* – 2008. -Vol. 19. -P. 755.

- [7] Traitel T., Goldbart R., Kost J, Modified pectin-based carrier for gene delivery: cellular barriers in gene delivery course // J. Biomat. Sci., Polym. Ed. – 2008. -Vol. 19. -P. 755.
- [8] Nandivada, H., Ross, A. M., Lahann, Stimuli responsive monolayers for biotechnology. // J. Progress in Polymer Science. -2010. –Vol. 35 (1-2). -P 141-154.
- [9] Chilkoti A. Bionanofabrication with polymers and enzymes, ACS National Meeting Book of Abstracts. -2006. -P. 231.
- [10] Ramírez E, Burillo SG, Barrera-Díaz C, Roa G, Bilyeu B Use of pH-sensitive polymer hydrogels in lead removal from aqueous solution // J Hazard Mater. -2011. –Vol. 192(2).
- [11] Nakan U., Rahmetullaeva R.K., Mun G.A., Shaihutdinov E.M., Yeligbaeva G. Zh., El-Sayed Moussa Negim, Linear copolymer of N-isopropylacrylamide and 2-hydroxyethylacrylate: synthesis, characterization and monomer reactivity ratios, J. oriental journal of chemistry 5, 32, 2016, 2347-2354.

<sup>1</sup>Нақан Ұлантай\*, <sup>2</sup>Толқын Балғын, <sup>1</sup>Е.И. Кульдеев, <sup>1</sup>Г.Ж. Елигбаева,  
<sup>1</sup>Д.Б. Адиканова, <sup>1</sup>М.Е. Нурсұлтанов, <sup>1</sup>Е. Шаймардан  
<sup>1</sup>Satbayev University, Алматы, Қазақстан  
<sup>2</sup>А.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдар институты, Алматы, Қазақстан  
\*e-mail:ulantaynakan@gmail.com

### ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГИДРОФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

**Аннотация.** В исследовательской работе термочувствительные водорастворимые сополимеры полимеризовались в растворе путем радикальной полимеризации методом вещественного иницирования в различных соотношениях мономеров на основе метакриловой кислоты и N-изопропилакриламида. С целью характеристики этого синтезированного сополимера был проведен анализ различными современными методами исследования. Структура, состав водорастворимых сополимеров исследованы и проанализированы в сравнении с гомополимером через инфракрасный спектр (ИК). Термические свойства термочувствительного сополимера исследовались термогравиметрическим анализом (ТГА) и дифференциальным сканирующим колориметрическим (ДСК) методами. В термогравиметрическом анализе установлено, что потеря массы сополимера происходит в два этапа и максимальная температура разложения (PDTmax). Методом исследования ФСК была определена температура остекления сополимера НИПААМ-МАК. При этом был проведен анализ морфологии поверхности этого сополимера с помощью оптического микроскопа.

**Ключевые слова:** N-изопропилакриламид, метакриловая кислота, сополимеры, термочувствительные полимеры.

<sup>1</sup>Ulantay Nakan\*, <sup>2</sup>Balgyn Tolgyn, <sup>1</sup>E.I. Kuldeev, <sup>1</sup>G. Zh. Yeligbayeva, <sup>1</sup>D.B. Adikanova,  
<sup>1</sup>M.E. Nursultanov, <sup>1</sup>Y. Shaymardan  
<sup>1</sup>Satbayev University, Almaty, Kazakhstan  
<sup>2</sup>A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan  
\*e-mail:ulantaynakan@gmail.com

### PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THERMOSENSITIVE HYDROPHILIC COPOLYMERS

**Abstract.** Thermo-sensitive water-soluble copolymers based on N-isopropylacrylamide (NIPAAm) and methacrylic acid (MAAc) synthesized by solution polymerization technique with different monomer ratios and azo-bis-isobutyronitrile as an initiator. In order to characterize this synthesized copolymer, an analysis was carried out using various modern research methods. The structure, composition of water-soluble copolymers and homopolymer were studied by FTIR. The thermal properties of the thermosensitive copolymer were studied by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetric (DSC) methods. In the thermogravimetric analysis, it was found that the mass loss of the copolymer occurs in two stages and the maximum decomposition temperature (PDTmax). The glass temperature of the NIPAAm-MAK copolymer was determined by the DSC method. The surface morphology of copolymer was analyzed using an optical microscope.

**Keywords:** N-isopropylacrylamide, methacrylic acid, copolymers, thermosensitive polymers.