

УДК 511.64.02/.04;678.01

*Р.С. ИМИНОВА, Ш.Н. ЖУМАГАЛИЕВА,
М.К. БЕЙСЕБЕКОВ, Ж.А. АБИЛОВ, Г.А. МУН*

СИНТЕЗ ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТ-ГЛИНИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГЕЛЕЙ

Методом радикальной полимеризации получены композиционные гели на основе 2-гидроксиэтилакрилата и бентонитовой глины Манракского месторождения. Варьировали содержание воды в реакционной смеси и глины в композициях. Установлено, что с повышением содержания воды степень набухания композиций увеличивается, при этом минеральный компонент оказывает незначительное влияние на набухающую способность гелей.

Среди полимерных композиционных материалов особое внимание исследователей в последние годы привлекают полимер-глинистые системы на основе ионогенных и неионогенных полимеров и слоистых силикатов, в частности бентонитовых глин. Глинистые материалы инициируют или ингибируют многочисленные реакции полимеризации и косвенно влияют на процесс, изменяя его направление, благодаря чему получаются композиционные системы с модифицированной структурой и необычными свойствами [3].

В настоящей работе рассмотрена возможность создания композиций на основе бентонитовой глины (БГ) Манракского месторождения (Восточно-Казахстанская область) и поли-2-гидроксиэтилакрилата (ПГЭА) с использованием метода радикальной полимеризации, исследованы физико-химические свойства полимерных гидрогелей.

В работе использовали мономер – 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) производства фирмы «Aldrich Chemical Co., USA» без дополнительной очистки, сшивающий агент – N,N'-метиленбисакриамид производства Бельгия, ч.д.а. (МБАА), инициатор – персульфат калия (ПСК) и бентонитовая глина Манракского месторождения (БГ).

Радикальную полимеризацию ГЭА проводили в водном растворе в присутствии сшивающего агента МБАА и инициатора ПСК при 60 °C в инертной атмосфере. Содержание воды в исходной мономерной смеси (ИМС) варьировали в пределах 10-90 об. %. Полимеризацию проводили в течение 2-х часов. Композиционные гели синтезировали радикальной полимеризацией раствором мономера ГЭА в водной среде с вклю-

ченной дисперсией бентонитовой глины. Суспензию бентонитовой глины в воде готовили на магнитной мешалке в течение двух часов. Затем к суспензии добавляли мономер ГЭА, МБАА и ПСК и тщательно перемешав, разливали в ампулы. После продувки аргоном в течение 5-10 минут, ампулы запаяли и помещали в предварительно нагретый до 60 °C термостат на 2 часа для полимеризации. Для разделения золь-гель фракций полученные гели промывали дистиллированной водой в течение 2-3 недель. Полноту промывки контролировали качественной реакцией с бромной водой. Промытые гели сушили под вакумом при 40 °C до постоянного веса.

ИК-спектры сняты на спектрофотометре с Фурье преобразованием «FT/R Sattelite» фирмы «Mattson» (США).

Степень набухания определяли гравиметрическим, а плотность синтезированных композиций пикнометрическим методами.

Степень сшивки j исследуемых гелей рассчитывали по уравнениям:

$$G = \frac{m_{\text{сух}}}{m_{\text{свежесинт}}} * 100\% \quad (1)$$

где G – выход гель-фракции, %; $m_{\text{сух}}$ – масса сухого геля, г; $m_{\text{свежесинт}}$ – масса свежесинтезированного геля, г

$$j = 1/S + \sqrt{S} \quad (2)$$

$$S = 100 - G \quad (3)$$

где S – выход золь-фракции, %; G – выход гель-фракции, %.

Условия полимеризации и физико-химические показатели полученных гелей приведены в таблицах 1,2 и на рисунках 1,2. Из представленных данных как для гелей ПГЭА, так и для компози-

Таблица 1. Физико-химические характеристики гелей ПГЭА $[МБАА]=10^{-1}$ М, $[ПСК]=10^{-3}$ М, $\tau_{\text{полим.}}=2$ часа, $t=60^\circ\text{C}$

$[H_2O]:[\Gamma\text{ЭА}]$	$\Gamma, \%$	$S, \%$	$J, \%$	α в воде	α в спирте	ρ г/мл
10:90	49	51	0,017	27.8	12	1,440
20:80	74	26	0,032	9	6	1,460
30:30	78	22	0,037	6.5	3.9	1,465
40:60	81	19	0,0428	3.9	2.0	1,469
50:50	82	18	0,045	3.4	2.0	1,423
60:40	82,1	17,9	0,045	3.6	1.9	1,412
70:30	82,3	17,7	0,0456	4.8	2.6	1,405
80:20	86,7	13,3	0,059	6.5	3.9	1,400
90:10	83,8	6,2	0,11	15.2	7.1	1,406

Таблица 2. Физико-химические характеристики композиционных $[МБАА]=10^{-2}$ М, $[ПСК]=10^{-2}$ М, $\tau_{\text{полим.}}=2$ часа, $t=60^\circ\text{C}$

$[H_2O]:[\Gamma\text{ЭА}] \%$	БГ, %	α в воде	α в спирте	$\Gamma, \%$	$S, \%$	J	ρ г/мл
40:60		3,2	4,3	38,07	61,93	0,014	1,235
50:50	8	3,6	3,0	58,30	41,70	0,020	1,330
60:40	(от содержания мономера)	4,0	3,5	80,94	19,06	0,042	1,395
70:30		5,0	4,5	90,02	9,98	0,076	1,230
80:20		7,9	6,8	88,95	11,05	0,069	1,225
90:10		43,7	31,7	74,24	25,76	0,032	1,210

ционных гелей ПГЭА-БГ проявляется одна основная закономерность – с увеличением содержания воды в ИМС повышаются выход гель-фракции и степень сшивки, а плотность не претерпевает значительных изменений. При этом, зависимость степени набухания гелей ПГЭА от содержания воды проходит через минимум при 40-60 об.%, после которого, при 70 об.% H_2O в ИМС наблюдается скачкообразное увеличение. Наблюдаемый эффект связан с протеканием аква-катализа в процессе полимеризации с образованием комплекса ГЭА-вода за счет водородных связей /5/.

В области высоких концентраций воды усиливается образование H-комплексов C=O...H, что приводит к возрастанию электронакцепторных свойств карбонильной группы и уменьшению электронной плотности на атоме углерода группы $CH_2=$, сопряженной с карбонилом. Сказанное подтверждается также тем, что ГЭА в массе трудно полимеризуется.

Во всех условиях степень набухания в воде значительно выше, чем в спирте (рисунки 1,2). Это указывает на преимущество гидрофильтности в гидрофильтно-гидрофобном балансе полученных гелей и их полярность.

В присутствии глины относительно высокая степень набухания гелей наблюдается при содержании воды в ИМС, равном 90 об. %. Известно, что высокая набухающая способность гелей имеет немаловажное значение при использовании их, например, в медицине в качестве носителей лекарственных веществ и биологически активных соединений. В связи с этим, целесообразным представляется в дальнейшем исследование гелей с 90%-ым содержанием воды.

Рассмотрим возможный механизм взаимодействия компонентов композиций. ПГЭА неионогенный полимер, в его составе есть склонные к водородным связям сложноэфирные и гидроксильные группы, а бентонитовая глина состоит из отрицательно заряженных частиц с тетраэдрическими и октаэдрическими OH-группами. Поэтому возможный вид связи в композиционных гелях ПГЭА-БГ – водородные связи. Вместе с тем, могут иметь место гидрофобные взаимодействия цепей ПГЭА /6/. Можно сказать, что за счет слабых физических связей образуется комплекс ПГЭА-БГ химически сшитый сшивющим агентом. Образование комплекса ПГЭА-БГ доказывают ИК-спектры (рисунок 3). В спектре композиционных гелей в области $3600-3000 \text{ см}^{-1}$

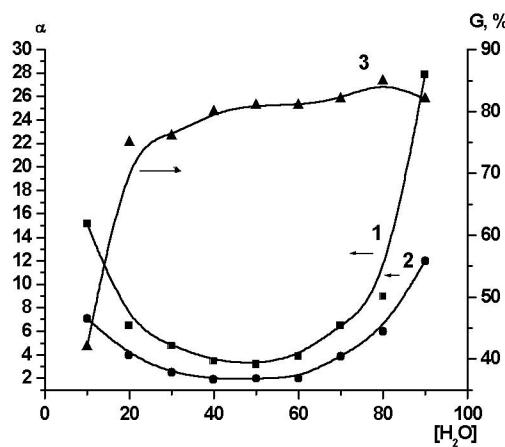


Рис. 1. Зависимость степени набухания и выхода гель фракции свежесинтезированных гелей ПГЭА от содержания воды

1-в воде; 2- в спирте; 3- выход гель-фракции

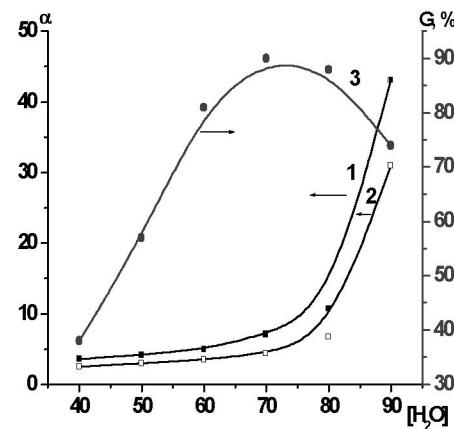
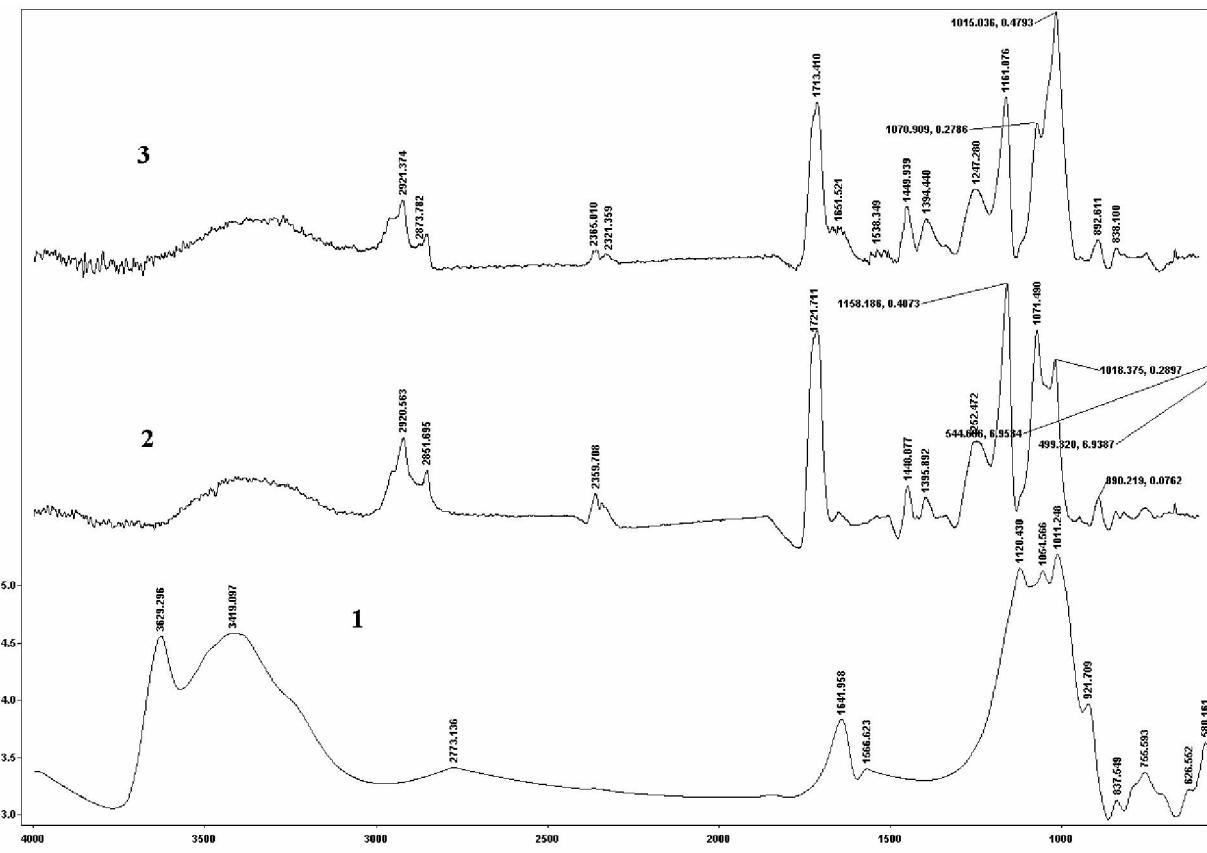


Рис. 2. Зависимость степени набухания и выхода гель фракции свежесинтезированных композиционных гелей ПГЭА-БГ от содержания воды

1-в воде; 2- в спирте; 3- выход гель-фракции,
[БГ]=8% (от содержания мономера)



1-БГ; 2-ПГЭА; 3-ПГЭА-БГ

Рис. 3. ИК-спектры

прописываются пологие, широкие, слабо интенсивные полосы характерные взаимодействиям ОН- групп полимера и бентонитовой глины, ОН-группы сдвинутые водородными связями, хелатного типа прописываются в области 2874 и 2921 см⁻¹.

Таким образом, показана возможность создания совместимых, взаимопроникающих и однородных композиционных гелей на основе неионогенного полимера поли-2-гидроксиэтилакрилата и бентонитовой глины. Синтезированные композиционные гели ПГЭА-БГ требуют дальнейших исследований для выяснения возможности с целью применения их в качестве пролонгационных носителей лекарственных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ломакин С.М., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов // Высокомол. соед., серия Б. 2005. Том 47. №1. С.104-120.

2. Иванчев С.С., Дмитриенко А. В. Полимеризационное наполнение методом радикальной полимеризации как способ получения композиционных материалов // Успехи химии. 1982. Т.51. Вып. 6. С. 1178-1200.

3. Акимбаева А.М. Успехи и проблемы в области полимеризации мономеров на поверхности дисперсных слоистых силикатов // Изв. НАН РК, серия химическая. 2003. №3. С.84-96.

4. Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А., Ахмедова Ш.С. О бентонитах и их применении в медицине // Вестник КазНУ, серия химическая. №3 (23). 2001. С. 41-50.

5. Кирш Ю.Э., Кокорин А.И., Карапутадзе Т.М., Казарин Л.А. Механизм ускорения радикальной полимеризации N-венилпирролидона в протонных растворителях // Высокомол. соед., 1981. Том Б 23. С. 444-448.

6. Сарсенгалиев Р.Р., Мун Г.А., Тазетдинов Д.И., Пак К. Синтез и физико-химические свойства новых термочувствительных полимеров на основе гидроксиэтилакрилата и гидроксиэтилметакрилата // Вестник КазНУ, серия химическая. №2 (30). 2003. С.129-132.

Резюме

Радикалдық полимерлеу әдісімен 2-гидроксиэтилакрилат және Маңырақ жерінен алынған бентонит сазы негізінде композициялық гельдер алынған. Композицияларда су және саздың мөлшері өзгерпілді. Реакциялық қоспада су мөлшері көбейген сайын композицияның ісіну дәрежесі жогарылайды, ал минералды компоненттің мөлшері гельдердің ісіну қабілетіне аз ғана әсер ететін көрсетілді.

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби,
г. Алматы

Поступила 20.08.2007 г.