

Ш.Н. ЖУМАГАЛИЕВА

ГЛИНИСТЫЕ КОМПОЗИЦИИ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ РИХЛОКАИНА

Методами равновесного набухания, седиментации, электрофореза, ИК-спектроскопии, сканерной электронной микроскопии были исследованы закономерности взаимодействия натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (NaKМЦ) с бентонитовой глиной. Показано образование комплекса глина - NaKМЦ за счет водородных связей. Изучена сорбция-десорбция лекарственного вещества – рихлокайна на композиционных гелях.

В настоящее время особый интерес вызывает создание полимерных композитов с улучшенными структурно-механическими свойствами для использования в медицине в качестве лекарственных веществ. В производстве композитов большая роль отводится дисперсным наполнителям, пластификаторам, позволяющим повысить физико-механические свойства и снизить их стоимость [1]. Для улучшения механических характеристик композитов широко используется введение в состав композиционных материалов частиц бентонитовой глины, которые в свою оче-

редь также приобретают ценные свойства [2]. Среди глин выделяются бентонитовые глины, основным породообразующим минералом которых является монтмориллонит, отвечающие требованиям медицины [3, 4].

В данной работе с целью получения композиционных носителей исследованы закономерности взаимодействия натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (NaKМЦ) с бентонитовой глиной Манракского месторождения (ВКО) и рассмотрена возможность их применения в качестве пролонгационного носителя местноанестетика – рих-

локамина. Выбор бентонитовой глины и полимера вызван их способностью к гелеобразованию. Кроме того, они нетоксичны и разрешены для использования в медицинской практике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

NaKMЦ (натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы) - $[C_6H_7O(OH)_3-x(OCH_2COONa)_x]_n$ марки «ч» (ТУ 2231-00250277563-00) был использован без дополнительной очистки.

Седиментационный анализ бентонитовой глины проводили по методу Фигуровского [5].

Количества высвободившегося из геля рихлокамина определяли методом УФ-спектроскопии (СФ-26) при длинах волн (λ) 234 нм и 272 нм.

Электрокинетический потенциал вычисляли по формуле Смохуловского [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для создания композиционных материалов требуемого качества необходимо знание закономерностей взаимодействия компонентов, в связи с чем, в настоящей работе методами электрофореза, равновесного набухания, седиментации исследовано взаимодействие бентонитовой глины с NaKMЦ.

Исследование набухающей способности глины в водных растворах Na-KMЦ показало, что в растворах NaKMЦ предельные значения набухания устанавливаются быстрее, чем в воде. Это свидетельствует о влиянии компактной структуры комплексов на установление равновесия набухания. По данным концентрационной зависимости нетрудно заметить (рисунок 1, кривая 1), что в растворах NaKMЦ имеет место выраженная экстремальная зависимость степени набухания глины от концентрации полисахарида. При низкой концентрации NaKMЦ (0,1 %) наблюдается значительное повышение набухаемости глины. При дальнейшем увеличении концентрации полисахарида наблюдается уменьшение степени набухания глины, которая снижается почти в 2 раза при концентрации 0,3 %. Такое поведение глины в растворах Na-KMЦ можно объяснить следующим образом: при низких концентрациях за счет единичных водородных связей идет гидрофилизация поверхности глинистых частиц, что приводит к разрыхлению и дополнительному набуханию глины. При больших концентрациях NaKMЦ за счет флокуляционного механизма вза-

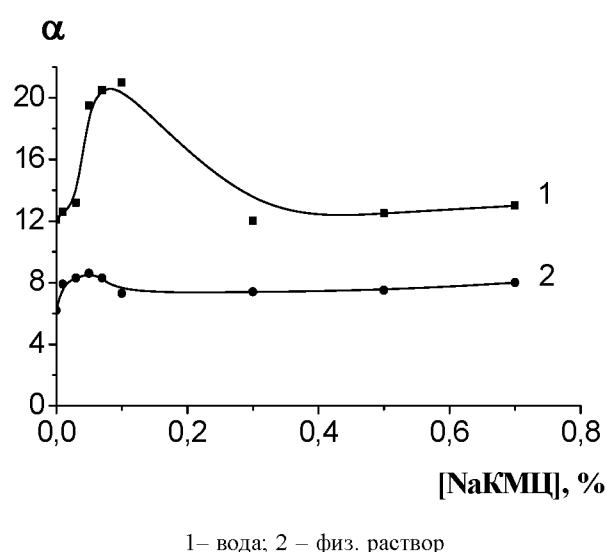


Рис. 1. Концентрационная зависимость степени набухания глины в растворах NaKMЦ

имодействия происходит агрегация и компактизация дисперсной фазы.

Весьма интересным представляется исследование влияния полисахарида на стабильность глины в присутствии электролита. Из концентрационной зависимости (рисунок 1, кривая 2) несложно заметить, что в растворе NaCl степень набухания почти в 2 раза меньше, чем в водных растворах. Это можно объяснить действием высокой ионной силы в растворе NaCl. Эти данные хорошо согласуются с литературными сведениями [7], по которым особенно чувствителен к влиянию электролитов монтмориллонит, набухаемость которого в зависимости от концентрации и природы катиона электролита уменьшается до 7 раз.

Результаты седиментационного анализа глины в воде и растворах NaKMЦ полностью согласуются и дополняют данные по набухаемости глинистых композиций. В растворах NaKMЦ наблюдается образование двух фракций, соответствующих областям индивидуальных взаимодействий за счет водородных связей и области флокуляции. Сопоставляя с данными набухаемости, можно сказать, что область ($r=0,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$) соответствует области гидрофилизации глинистых частиц. Увеличение концентрации NaKMЦ приводило к уменьшению набухаемости глины, т.е. повышению плотности лиофобных участков дисперсной фазы. Согласно авторам [8], лиофобные участки глинистых частиц являются центрами

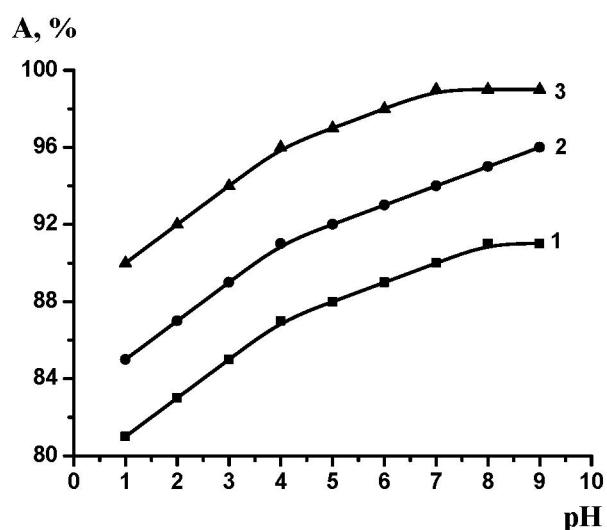
коагуляции и причиной появления аномальной вязкости в дисперсных системах. В данном случае это приводит к незначительному укрупнению частиц бентонита. Ускорению седиментации глинистой суспензии также может способствовать уплотнение упаковки элементарных ячеек в результате комплексообразования.

Измерение ζ -потенциала систем глина- NaKMЦ подтверждает вышепредложенный механизм связывания Na-KMЦ с бентонитовой глиной. Отрицательный заряд глины не претерпевает существенных изменений. Причиной этого, по нашему мнению, является некулоновская природа связывания полимера с глиной.

ИК-спектры композиций Na-KMЦ -глины подтверждают образование полимер-глинистого комплекса за счет межмолекулярных водородных связей. В ИК-спектрах композиции Na-KMЦ -глина, вместо характеристических полос, характерных свободным OH- группам, димерам и полиассоциатам Na-KMЦ при 3600, 3580, 3516, 3458, 3398, 3340 cm^{-1} и октаэдрическим и тетраэдрическим OH- группам глины при 3629, 3419 cm^{-1} появляется широкая полоса с увеличенной интенсивностью полиассоциатов за счет межмолекулярных водородных связей в области 3500-3000 cm^{-1} ; комплексы хелатного типа при 2923 cm^{-1} ; карбоксилат-ионы Na-KMЦ при 1609 cm^{-1} существенной гипсохромат; плоские деформационные колебания OH- групп и деформационные колебания кристаллизационный воды глины при 1423, 1329; валентные асимметрические колебания SiO -связи и эфирная полоса C-O-C при 1103, 1063, 1026 cm^{-1} ; слабые деформационные колебания Si-O-связей при 661, 597, 515 cm^{-1} . Кроме того, появляются новые полосы при 2364 cm^{-1} , вероятно, связанные с образованием новой связи типа C-O- ··· -Si или C-O- ··· -Al.

С целью выяснения возможности применения полученных композиций полимер-глина исследованы закономерности иммобилизации местноанестезирующего препарата, созданного сотрудниками кафедры органической химии и химии природных соединений КазНУ им. аль-Фараби, рихлокайна на композициях.

Результаты сорбционных исследований свидетельствует о большом сродстве рихлокайна к композициям (3-4 часа и достигают 75-95 %). Как было отмечено выше, композиции Na-KMЦ -глина представляют собой комплекс, образо-



1 – Na-KMЦ :бентонит=75:25; 2 – Na-KMЦ :бентонит=50:50;
3 – Na-KMЦ :бентонит=25:75.
 $[\text{PX}] = 1 \cdot 10^{-4}$; $\phi_{\text{дес.}} = 24$ ч

Рис. 2. Кинетика сорбции рихлокайна на композиционных гелях Na-KMЦ -бентонит от pH среды

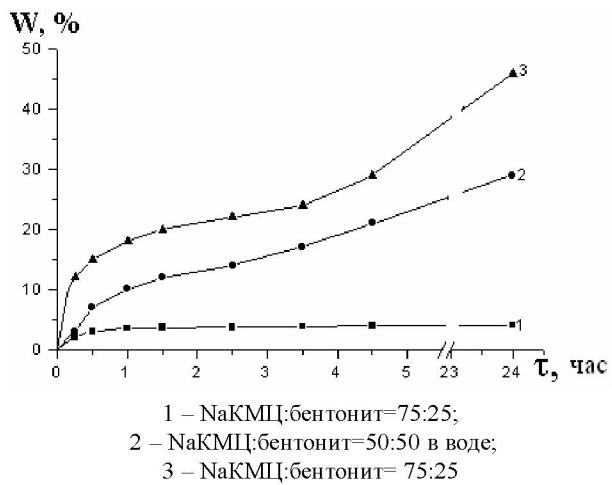


Рис. 3. Кинетика десорбции рихлокайна из композиционного геля Na-KMЦ -бентонит в воду

ванный за счет водородных связей и имеющий отрицательный заряд. Следовательно, положительно заряженный катион рихлокайна связывается с гелями электростатически, с образованием полиэлектролитного комплекса. Во всех исследованиях наблюдается значительное увеличение степени сорбции рихлокайна с увеличением содержания глины в композициях, которое приближается к значениям сорбции чистой глины, что свидетельствует о преоблада-

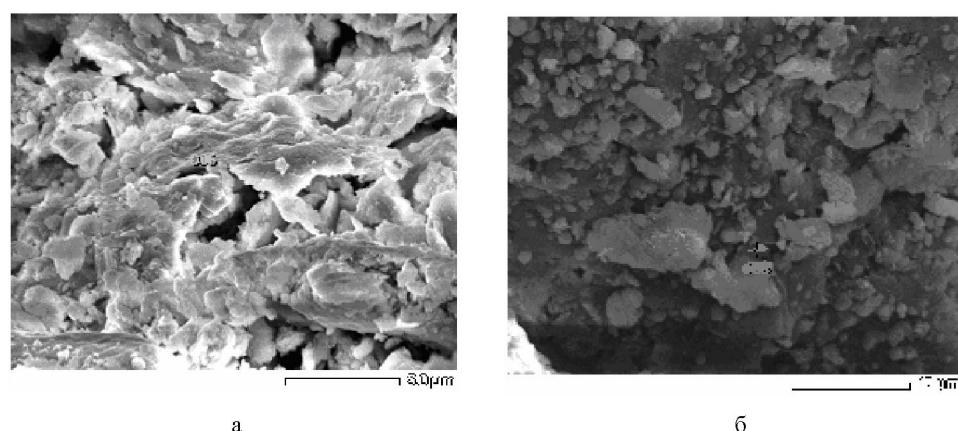


Рис. 4. Фотографии сканирующей электронной микроскопии композиции NaKМЦ-бентонит (а); NaKМЦ-бентонит-рихлокаин (б)

ющей роли глины в составе композиции за связывание рихлокаина.

Известно, что на заряд глинистых частиц существенно влияет pH среды [3], что, в свою очередь, является одним из факторов, определяющих набухание и, следовательно, сорбционную способность. Интересно отметить, что с повышением pH среды наблюдается постоянное увеличение степени сорбции (рисунок 2). Это, по-видимому, связано с приобретением одноименного отрицательного заряда всего диффузационного слоя глины при повышении pH среды, приводящего к усилению степени набухания глины, вследствие чего увеличивается и сорбция рихлокаина. Это обстоятельство также подтверждает предположение о преобладающей роли бентонитовой глины в связывании рихлокаина за счет ионных связей.

Для оценки эффекта пролонгации была исследована кинетика десорбции рихлокаина из композиционных гелей. Предельные значения десорбции рихлокаина устанавливаются в течение 24 часов и составляют в зависимости от условий внешней среды, состава композиции 5-70 %. С увеличением бентонита и рихлокаина в композициях высвобождение рихлокаина уменьшается (рисунок 3). Это связано, во-первых, с большей связывающей способностью глины. Во-вторых, свидетельствует о десорбции рихлокаина до установления равновесия между фазой геля и внешним раствором. Ясно, что с увеличением количества рихлокаина в гелях для установления этого равновесия необходимо его меньшее количество.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что Na-КМЦ взаимодействует с бентонитовой глиной с образованием комплекса, стабилизированного водородными связями, что обеспечивает получение совместимой, однородной и устойчивой композиции. Образование совместимых, однородных композиций можно наблюдать из рисунков сканирующей электронной микроскопии (рисунок 4). Высвобождение рихлокаина из композиционных гелей зависит от состава композиций и в течение суток составляет 5-70%, что свидетельствует о высокой пролонгационной способности исследуемой системы. Результаты работы могут быть использованы при создании композиционных материалов медицинского назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ергөжин Е.Е., Акимбаева А.М., Базильбаев С.М., Бектенов Н.А., Джусипбеков У.Ж. Полимерная композиция на основе природного цеолита для получения органо-минерального анионита // Пластические массы, №9, 2004, с. 25-27.
2. Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе поликарбамидного геля и бентонита натрия // Высокомолек. соед. Серия А, 2002, Т.44, №5, с. 802-808.
3. Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А. Дәрлік заттардың полимерлік туындылары, 2004, 179-198 с.
4. Сапарғалиев Е.М. «Тагансорбент» - уникальный лекарственный препарат на основе бентонитовых глин Восточного Казахстана // Вестник мин. Наук АН РК, 1997, №1, С. 24-33
5. Аманжолова Е. С. Методика проведения седиментационного анализа грубодисперсных систем. Алма-Ата, 1980. 34 п.
6. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез, М.: Наука, 1976, 630 с.

7. Третинник В.Ю., Локтионова Л.Н., Касенко Л.В. и др. Об устойчивости стабилизированных суспензий монтмориллонита к коагулирующему действию электролитов. Получение и применение промывочных и тампонажных дисперсий в бурении. Киев.: Наукова думка, 1984, 192 с.

8. Веденов А.А., Левченко Е.Б., Третьякова Л. И. Набухание: от глины к живой клетке. Природа, 1954, №4, 11-24 с.

Резюме

Бентонит сазы мен карбоксиметилцеллюлозаның натрий

тұзының (Na-КМЦ) әрекеттесу заңдылықтары тепе-тендік ісіну, седиментация, электрофорез, ИК-спектроскопия, сканерлік электрондық микроскопия әдістерімен зерттелді. Әрекеттесу сутектік байланыстармен тұрақтанған комплекс түзу арқылы жүретіндігі анықталды. Композициялық гельдерде дәрілік зат – рихлокайннің сорбциясы мен десорбциясы зерттелді.

*Казахский национальный университет
имени аль-Фараби,
химический факультет,
кафедра органической химии
и химии природных соединений*

Поступила 9.07.2008 г.