

УДК 541.61.02/.04;678.01

Ш.Н. ЖУМАГАЛИЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ И ЖЕЛАТИНА

Методами равновесного набухания, седиментации, электрофореза, ИК-спектроскопии, ротационной вискометрии, сканирующей электронной микроскопии исследованы закономерности взаимодействия желатина с бентонитовой глиной Манракского месторождения. Установлено, что бентонитовая глина с желатином взаимодействует с образованием комплекса, стабилизированного водородными связями. Показано, что гелеобразующая способность композиций усиливается с увеличением содержания желатина в составе композиций.

В настоящее время очень велик спрос на полимерные композиционные материалы в медицине. Пленочные полимерные материалы, а также материалы на основе полимерных композиций, сравнительно недавно используются в медицинской промышленности, однако, их применение неуклонно расширяется. Ассортимент изделий из полимеров медицинского назначения очень широк: оборудование ежедневного лечебно-процедурного использования (шприцы, пипетки, перчатки, трубы и др.); клиническое оборудование, предметы санитарии и гигиены; оборудование для химико-медицинских анализов; предметы длительного использования в контакте с живыми тканями (протезы, искусственные органы, матрицы для контролируемой доставки лекарств) [1].

Характерной тенденцией современного этапа работ по получению полимеров медицинского назначения является разработка материалов с комбинированным биологическим действием. Значительный интерес представляет разработка непрерывных методов их получения на основе доступных и дешевых полимеров-носителей [2]. В этом отношении перспективным являются самоструктурирующиеся полимеры, такие как желатин, агар-агар, поливиниловый спирт (ПВС), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-KMC). В композиционных материалах огромная роль отводится наполнителям, которые в свою очередь, приобретая ценные свойства, улучшают механические характеристики композитов. Для решения этой задачи в последние годы широко используется введение в состав композиционных материалов минеральных наполнителей, в частности, бентонитовой глины [3].

В связи с этим, были изучены возможности получения физически сшитых композиционных

материалов природного белкового полимера – желатина с бентонитовой глиной Манракского месторождения для их применения в качестве носителей лекарственных веществ. Выбор бентонитовой глины данного месторождения связан с тем, что розовый бентонит отличается высоким содержанием монтмориллонита (не менее 70%) и обладает рядом ценных свойств: высокая набухающая способность, индифферентность к другому сырью, сорбирующая способность, нетоксичность, доступность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Желатин ГОСТ: 11 293-89 марки П-11 использован без дополнительной очистки.

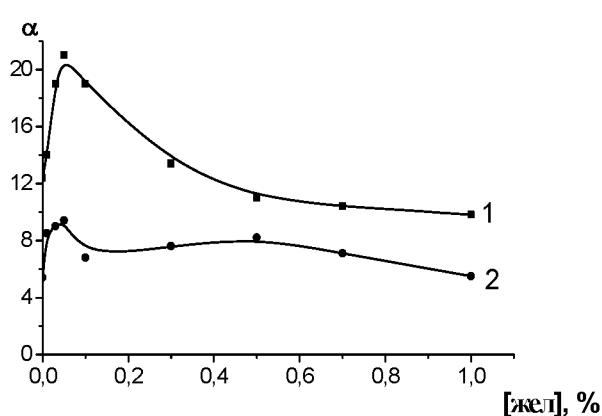
Степень набухания гелей определяли методом равновесного набухания и рассчитывали по отношению объёма набухшего образца к объёму сухого образца [4].

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

Электрофоретическую подвижность смесей полимеров измеряли в несколько измененном приборе Рабиновича и Фодиман методом подвижной границы [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было упомянуто выше, бентонитовая глина характеризуется рядом свойств, одним из которых является их набухаемость. В связи с этим исследована набухающая способность бентонитовой глины в растворах желатина. По данным исследования кинетики набухания глины в желатиновых растворах установлено, что для достижения равновесия достаточно 20-30 минут (в воде для установления равновесия необходимо около 1 часа). Причиной этого может быть уп-



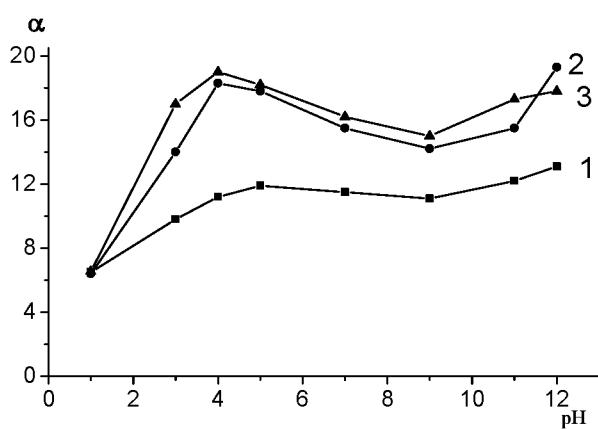
1- вода; 2 - физ.раствор

Рис. 1. Зависимость степени набухания глины от концентрации желатина в воде и физиологическом растворе

лотнение системы вследствие образования комплекса между частицами глины и желатином.

Концентрационные зависимости набухания проходят через максимум (рисунок 1), то есть при низких концентрациях желатина наблюдается повышение степени набухания глины, а дальнейшее увеличение концентрации приводит к сжатию системы. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что при низких концентрациях полимера единичные контакты за счет водородных связей между желатином и частицами глины могут привести к гидрофилизации и дополнительному набуханию глины. С повышением концентрации желатина вступает в действие флокуляционный механизм, который приводит к укрупнению и уплотнению дисперсной системы [3].

ИК-спектры композиций желатин-глина подтверждают образование полимер-глинистого комплекса за счет межмолекулярных водородных связей. Так, в ИК-спектрах глинистой композиции желатина прописываются интенсивная и широкая полоса полигассоциатов, образованных Н-связями, в области 3400-3200 cm^{-1} ; комплексы желатинового типа при 3093, 2958, 2282 cm^{-1} ; валентные колебания карбоксилатных групп и ароматического кольца желатина при 1657, 1543, 1449, 1377 cm^{-1} ; валентные асимметрические колебания Si-O-связей при 1167 cm^{-1} ; валентные колебания алифатических C-C-связей при 1081, 1030 cm^{-1} ; деформационные колебания Si-O-связей при 667, 598 и 533 cm^{-1} . Кроме того, появляются новые полосы при 2358 и 2289 cm^{-1} , вероятно, связанные с образованием новых связей типа C-O-···-Si или C-O-···-Al.



1- вода; [жел.] = 2 - 0,05 %; 3 - 0,1 %

Рис. 2. Зависимость степени набухания глины в желатиновых растворах от pH среды

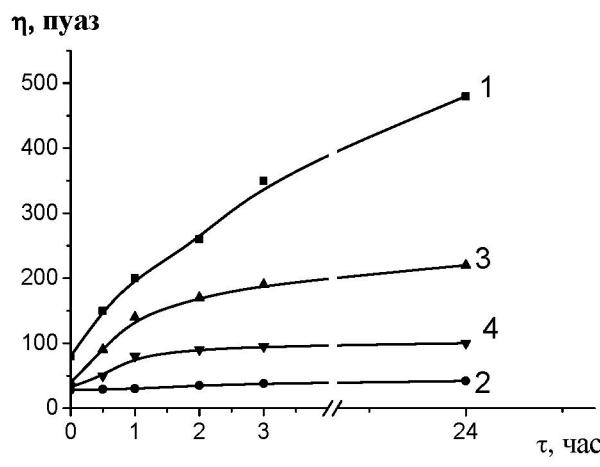
Учитывая амфолитную природу желатина и бентонитовой глины, исследовано влияние pH на набухаемость системы бентонит-желатин (рисунок 2). Как видно из рисунка, повышение pH приводит к увеличению набухания как в воде, так и в растворах желатина. Наблюдающиеся явления можно объяснить следующим образом: в кислой среде боковые и базальные сколы глинистых частиц заряжены противоположно, а в щелочной среде заряжаются одноименно [7], что приводит к повышению набухаемости. Минимум набухания соответствует изоэлектрической точке бентонитовой глины (Al_2O_3 pH=9,2). В целом, можно заметить, что желатин и глина взаимодействуют друг с другом, в основном, за счет водородных связей, не зависящих от pH.

Седиментационный анализ показал, что в растворах желатина наблюдается некоторое укрупнение глинистых частиц. А именно, если при низких концентрациях желатина превалирует мелкая фракция, то при больших концентрациях увеличивается доля более крупной дисперсной фракции. Эти данные хорошо согласуются с приведенными выше сведениями о набухаемости, т.е. в начале взаимодействие протекает по единичным контактам, а при повышении концентрации флокуляция под действием макромолекул желатина приводит к укрупнению частиц [8].

Электрокинетические исследования показали, что в ходе взаимодействия с желатином электрокинетический потенциал глины существенно не меняется (таблица 1). В целом, отрицательный заряд системы сохраняется.

Таблица 1. Значения ж-потенциала системы бентонит-желатин.

$n = [\text{жел}]/[\text{глина}]$	0	0,01	0,012	0,014	0,016	0,018	0,02	0,04
$\zeta, \text{ В}$	-0,18	-0,03	-0,04	-0,055	-0,06	-0,08	-0,07	-0,05



(1) – желатин 7%; (2) – бентонитовая глина 7%;
(3) [желатин:глина]=75:25; (4) – [желатин:глина]=50:50

Рис.3. Кинетика структурирования
бентонитово-желатиновых гелей

Как было отмечено, одним из важнейших свойств бентонитовой глины и желатина является – способность к гелеобразованию. К тому же, среди лекарственных форм большое значение имеют гелевые лекарственные формы. Исследования 7%-ных композиций желатин-глина (рисунок 3) показывают, что при переходе от бентонитовой глины к желатиновым композициям наблюдается усиление структурирования. Образование желатинового геля завершается за 1 сутки. Структурирующая способность композиций,

содержащих 75 и 50 % желатина, располагается между глиной и желатином. По вискозиметрическим данным и визуальным наблюдениям можно заключить о совместимости желатина и бентонитовой глины. Однородность и совместимость данных систем может быть обусловлена некулоновской природой взаимодействия компонентов композиции. В случае образования электростатического комплекса можно было бы ожидать уменьшения растворимости и однородности системы. Правильность данного высказывания доказывают также данные сканирующей электронной микроскопии (рисунок 4). По размерам и морфологической структуре глинисто-желатиновые композиции схожи с исходными компонентами.

Таким образом, совокупностью физико-химических методов исследования установлено, что в водной среде желатин с бентонитовой глиной взаимодействует с образованием комплекса, стабилизированного водородными связями. Некулоновская природа связывания обеспечивает получение взаимосовместимой, однородной и устойчивой композиции, что имеет немаловажное значение при дальнейшем использовании в качестве носителя лекарственных веществ. Гелеобразующая способность композиций усиливается с увеличением содержания желатина в составе композиций.

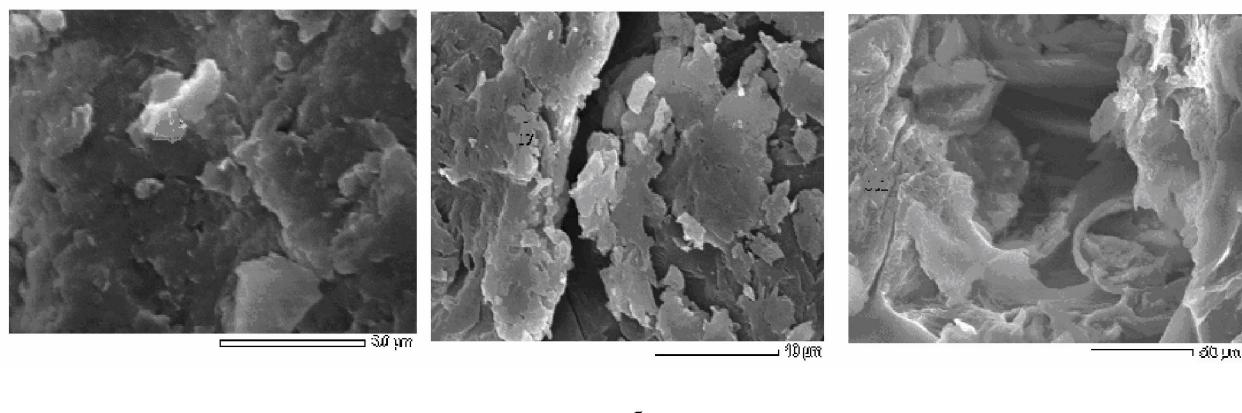


Рисунок 4 – Фотографии сканирующей электронной микроскопии бентонитовой глины (а), желатина (б) и композиции бентонитовая глина-желатин (в).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ольхов А.А., Иорданский А.Л., Власов С.В., Кручинина Е.А. Композиционные материалы на основе сегментированного полиуретана и полигидроксибутилата // Пластические массы, 2003, №4, С.8-10.

2. Скокова И.Ф., Юданова Т.Н., Бобкова Т.В., Вирник А.Д. Получение полимерных материалов, обладающих пролонгированным комбинированным биологическим действием // Ж. Химия и химическая технология, 1998, Том 41, Вып.1, С.106-109.

3. Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А. Дірілік заттардың полимерлік туындылары, 2004, 179-198 с.

4. Сало Д.П., Овчаренко Ф.Ф., Круглицкий Н.Н. Высокодисперсные минералы в фармации и медицине. Киев.: Наукова думка, 1963, 223 с.

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. Сапаргалиев Е.М. «Тагансорбент»- уникальный лекарственный препарат на основе бентонитовых глин Вост-

очного Казахстана // Вестник мин. науки АН РК. 1997. №1. 24-33 с.

8. Тусутбаев Н.К. Устойчивость гидродисперсий в присутствии синтетических электролитов. //Автореф. дисс. канд. Москва, 1984, 24 с.

Резюме

Маңырақ жерінің бентонит сазы мен желатиннің әрекеттесу заңдылықтары тепе-тәндік ісіну, седиментация, ИК-спектроскопия, ротациялық вискозиметрия, ска-нерлік электрондық микроскопия, электрофорез әдісте-рімен зерттелді. Бентонит сазы желатинмен сутектік байланыстармен тұрақтандырылған комплекс түзу арқылы әрекеттесетіні аныкталды. Композициялардың комплекс түзу қабілеті композиция құрамында желатиннің мөлшері артқан сайын қүшеттіні көрсетілді.

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

Поступила 09.07.2008 г.