

Э.Р. РАХЫМОВА, Г.Ж. КАЙРАЛАПОВА,
Ш.Н. ЖУМАГАЛИЕВА, М.К. БЕЙСЕБЕКОВ, Ж.А. АБИЛОВ

ХИМИЧЕСКИ СШИТЬЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ НОСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ И АКРИЛАТОВ

1. Свойства бентонит-акрилатных композиций и влияние на них внешних факторов

(Представлена академиком НАН РК К.А. Жубановым)

Синтезированы химически сшитые композиционные гели на основе бентонитовой глины и акрилатов. Исследовано влияние таких внутренних и внешних факторов как: содержание сшивающего агента, бентонитовой глины, pH-среда, температура. Для всех композитов наблюдается общая закономерность: с увеличением содержания сшивающего агента увеличивается обменная емкость, плотность, выход гелей. Увеличение частоты сшивания сетки с увеличением содержания сшивающего агента дает возможность большего внедрения глины в состав композитов. С увеличением содержания глины композиционный гель по набухаемости приближается к чистой бентонитовой глине. Известно, что с увеличением температуры водородные связи и силы ван-дер-вальса ослабляются и прерываются. За счет доминирующей роли водородных связей в композите, увеличение температуры приводит к повышению набухаемости гелей. По результатам исследования были получены однородные, взаимосовместимые композиционные гели.

Исследование путей получения новых полимерных форм пролонгационных лекарственных препаратов остается одной из важных проблем [1]. Лучший способ получения комбинированных пролонгированных биологических материалов – это обработка полимерной композицией немодифицированные волокнистые материалы, содержащие компоненты, обеспечивающие пролонгированное действие, протеолитический фермент и антибиотические вещества [1, 2], т.е. верное решение – использование полимерных композиционных материалов.

Композиционные полимерные гели, способные в ответ десятикратно менять свои размеры на мельчайшие изменения внешней среды (температура, состав растворителя, pH среды, электрическое и магнитное поле и др.), используются в разных отраслях промышленности, в медицине, в сельском хозяйстве. Диапазон и потенциал очень обширен [3-5].

Главное требование для полимерных композиционных носителей – это однородность и совместимость составных компонентов. Для этого важен правильный выбор компонентов композиций.

С целью получения композиционного носителя на основе полимера и глины исходными компонентами были выбраны Манракская бентонитовая глина и поликарбоновые кислоты (ПКК) – полиакриловая (ПАК) и полиметакриловая (ПМАК).

Для определения подходящих условий синтеза композиционных гелей бентонитовая глина-

карбоновая кислота (БГ-КК Г) было рассмотрено влияние разных внутренних и внешних факторов, таких как содержание сшивающего агента, бентонитовой глины (1; 2; 5 моль.%), время интеркаляции, pH среды, температура.

Состав и физико-химические показатели полученных композиционных гелей представлены в таблице 1. Как видно из данных таблицы, для всех композитов наблюдается общая закономерность: с увеличением содержания сшивающего агента увеличивается обменная емкость, плотность, выход гелей. Увеличение частоты сшивания сетки с увеличением содержания сшивающего агента дает возможность большего внедрения глины в состав композитов. А это в свою очередь создает условия для увеличения выхода, плотности, так же обменной емкости гель-фракций. Еще одним доказательством данного предположения является то, что для интеркационных гелей указанные показатели выше.

Главное отличие гелей от водорастворимых аналогов – это их возможность поглощать большое количество растворителя (1 грамм сухого геля может поглощать несколько килограммов растворителя) [4]. Высвобождение лекарственного начала из полимерного носителя и ее регулирование зависят от набухаемости гелей. Из-за этого степень набухания синтезированных глинисто-полимерных композитов определяли методом равновесного набухания [6]:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

Таблица 1. Физико-химические показатели полученных композиционных гелей

	Состав	Время полимеризации (70°C)	Время интеркаляции	Плотность ρ, г/см³	Выход, %
БГ-АК Г	1:10	2	-	1,226	87,8
	2:10		24	1,350	95,3
	2:10		-	1,335	92,68
	5:10		-	1,361	98,5
БГ-МАК Г	1:10	2	-	1,323	76,12
	2:10		24	1,523	86,7
	2:10		-	1,505	84,36
	5:10		-	1,530	89,6

где, m – масса сухого образца, г;
 m_0 – масса набухшего образца, г;
 α – степень набухания.

Результаты исследования кинетики набухания гелей БГ-КК в водном растворе представлены на рисунках 1-3. Как видно из представленных данных (рис.1), набухаемость композиционных гелей расположена между набухаемостью чистого ПК геля и бентонитовой глины. Степень набухания композитов устанавливается примерно в течение 2-3 суток, однако и после можно наблюдать сохранение тенденции к незначительному набуханию.

Синтез композитов проводили в двух условиях – с интеркаляцией и без интеркаляции. Здесь надо объяснить, сущность интеркаляции – перед процессом полимеризации в течение определенного времени перемешивают раствор смеси мономера и бентонитовой глины [7]. В течение определенного времени молекулы мономера, проникая в межпакетные пространства глины, обеспечивают однородность и совместимость компонентов. Исследования (высокие показатели набухания интеркаляционных гелей) показали, что доказывает вышеуказанное (рис.1а, б).

Из сравнения набухаемости композитов на основе АК и МАК (рис.1а,б), можно сказать, что наблюдаемая низкая степень набухания гелей на основе метакриловой кислоты происходит за счет высокой гидрофобности полимерных компонентов. Такое поведение набухающей способности композиций свидетельствует о главенствующей роли ПК.

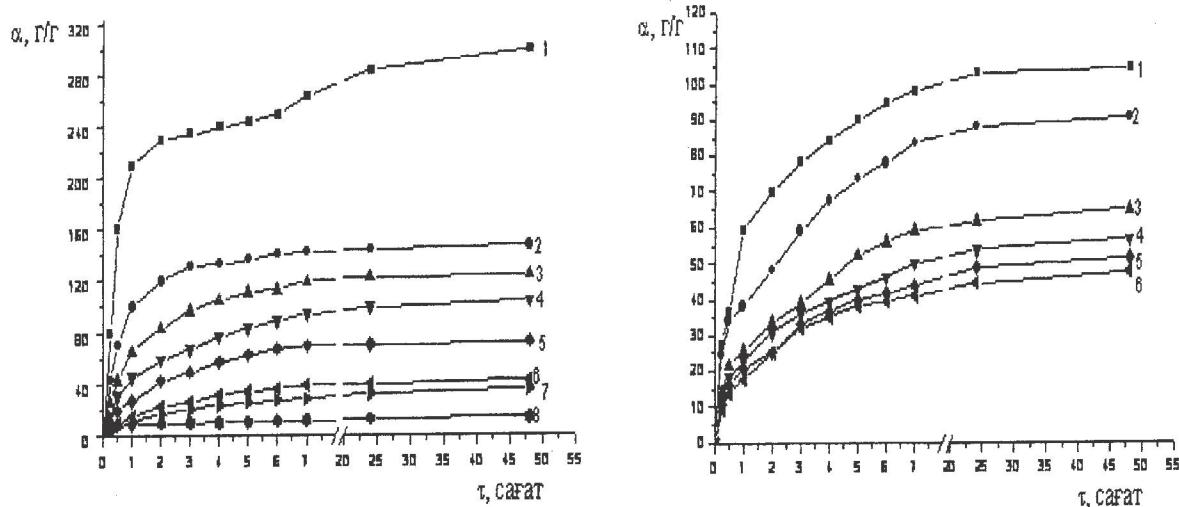
С увеличением содержания сивающего агента в составе композитов увеличивается частота сшивания сетки, что приводит к уменьшению степени набухания композитов (рис.2).

Также (уменьшению степени набухания (рис.3)) способствует увеличение содержания глины в составе композитов, т.е. с увеличением содержания глины композиционный гель по набухаемости приближается к чистой бентонитовой глине.

В физиологическом растворе за счет влияния ионной силы наблюдается уменьшение степени набухания композиционного геля. Это объясняется тем, что под влиянием ионной силы происходит ионное экранирование заряженных функциональных групп геля и сжатие двойного электрического слоя геля (рис.3) [8]. Этот результат показывает, что в композитах сохраняются полиэлектролитные свойства.

Известно, что с увеличением температуры водородные связи и силы ван-дер-вальса ослабляются и прерываются. Это явление показывает важную роль водородных связей в гелевой фазе композитов. Кроме того, увеличение температуры усиливает энтропийный фактор, ускоряет диффузное действие противоионов в гелевой фазе. А это в свою очередь должна увеличить основной компонент набухания – давления осмоса. Это еще одна причина увеличения набухания.

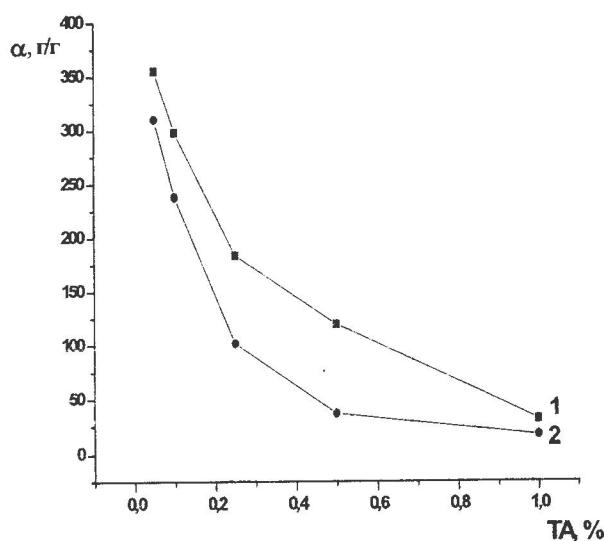
По итогам проведенных исследований показана возможность получения однородных гелей на основе ПКК и бентонитовой глины. Определены условия синтеза и физико-химические по-



а) БГ-АК Г. ТА=0,5 моль.-%; $t=25^\circ\text{C}$;
ПАКГ (1); БГ-АК Г (1:10) (2, 3);
БГ-АК Г(2:10) (4, 5);
БГ-АК Г (5:10) (6, 7); БС (8);
(с инт.) (2, 4, 6), (без инт.) (3, 5, 7)

б) БГ-МАК Г. ТА=0,5 моль.-%; $t=25^\circ\text{C}$;
БГ-МАК Г (1:10) (1, 2);
БГ-МАК Г (2:10) (3,4);
БГ-МАК Г (5:10) (5,6);
(с инт.) (1,3,5), (без инт.) (2,4,6)

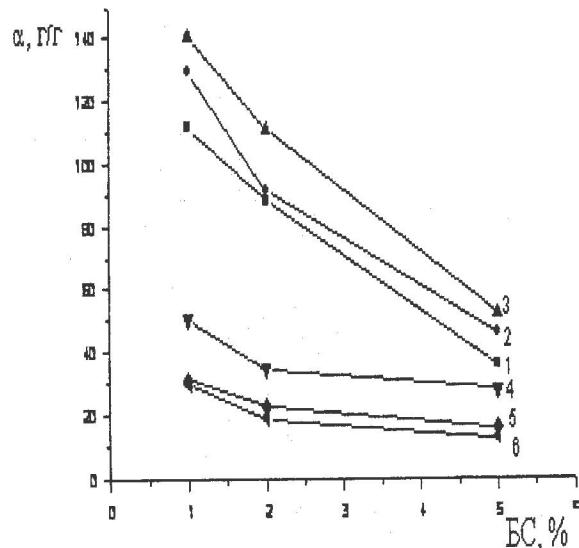
Рис. 1. Кинетика набухания композиционных гелей



$t=25^\circ\text{C}$, БГ-АК Г (1:10) (1); БГ-МАК Г (1:10) (2)

Рис. 2. Влияние содержания сшивющего агента на степень набухания композитов ПКК

казатели полученных композитов. Методом равновесного набухания определено, что компоненты композитов взаимодействуют между собой за счет комплексобразования с помощью водородных связей, с образованием однородных гелей.



БГ-АК Г; ТА=0,5 моль.-%; $\phi=6$ ч.
Водная среда: $t=25^\circ\text{C}$ (1); $t=37^\circ\text{C}$ (2);
 $t=60^\circ\text{C}$ (3);
Физиологическая среда: $t=25^\circ\text{C}$ (4);
 $t=37^\circ\text{C}$ (5); $t=60^\circ\text{C}$ (6)

Рис. 3. Влияние содержания глины на степень набухания композитов

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипов Е.Н., Гусева М.А., Герасин В.А., Королев Ю.Н., Ребров А.В., Fischer H.R., Разумовская И.В. Структура и деформационное поведение нанокомпозитов на основе полиэтилена низкой плотности и модифицированных глин // Высокомол. соед. – 2003. – Т. 45, № 11. - С. 1874-1884.

2. Куличихин В.Г., Цамалашвили Л.А., Плотников Е.П., Баранников А.А., Кербер М.Л., Fischer H.R. Реологические свойства жидких предшественников нанокомпозитов полипропилен – глина // Высокомол. соед. - 2003. – Т. 45, № 6. - С. 944-954.

3. Помогайло А.Д. Синтез и интеркаляционная химия гибридных органо- и неорганических нанокомпозитов // Высокомол. соед., Серия С. 2006. Том 48. №7. С.1318-1351

4. Филиппова О.Е. Восприимчивые полимерные гели // Высокомол. Соед.2000. Т.42. №12. С. 2328

5. Бодрова А.С., Потёмкин И.И. Влияние размера противоионов на набухание и коллапс полиэлектролитного геля // Высокомол. соед. -2007.-Т.А49, N6. -С.1089-1097

6. Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударина А.А., Авақумова Н.И., Куренков В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1977. -256 с.

7. Ковалева Н.Ю., Бревнов П.Н., Гринев В.Г., Кузнецов С.П., Позднякова И.В., Чвалун С.Н., Синевич Е.А., Ново-кишонова Л.А. Синтез нанокомпозитов на основе полиэтилена и слоистых силикатов методом интеркаляционной полимеризации // Высокомол. соед., 2004.-Т.(A)46.-№6.-С.1045-1051.

8. Бектуров Е., Бимендина А., Мамытбекова Г. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. –Алматы.: Фылым, 2002. -220 с

Резюме

Бентонит сазы және акрилаттар негізіндегі химиялық тігілген композициялық гельдер синтезделіп алынды. Алынған композиттерге сыртқы және ішкі факторлардың, атап айтсақ, тігуші агент, бентонит сазсаздың, орта рН-ның температуралының әсерлері қарастырылды. Барлық композиттер үшін мынандай зандалықтар байкалады: тігуші агент мөлшері көбейген сайын, алмасу сыйымдылығы, тығыздылығы және гельдің шығымы ар-

тады. Яғни тігуші агент көбейген сайын тігілу торы жиіледі. Сонымен қатар, композиттердің ісіну кабілеті бойынша бентонит сазының мөлшерін жоғарылатқанда, ісінгіштігі төмендей, таза бентонит сазына жақындейды. Температуралы жоғарылатқанда, сутектік байланыстар және ван-дер-ваальс құштері әлсіреп, яғни үзіледі. Сутектік байланыстар композитте басым рөл атқарған-дықтан, температура жоғарылаған сайын, композиттердің ісінгіштігінін жоғарылауына әкеледі. Зерттеу нәтижелері бойынша біртекті, бір-біріне үйлесімді композициялық гельдер алынды.

Summary

Are synthesized chemically cross-linked composite gels on the basis of bentonite clay and acrylates. Influence of such internal and external factors as the maintenance of the cross-linked agent, bentonite clay, pH-environment, temperature is investigated. For all composites the general law is observed: with increase in the maintenance of the cross-linked agent the exchange capacity, density, an output of gels increases. The increase in frequency of sewing together of a grid with increase in the maintenance of the cross-linked agent enables greater introduction of clay in structure of composites. With the increasing of the maintenance of clay the swelling of composite gel comes nearer to pure bentonite clay. It is known, that with increase in temperature hydrogen bonds and van-der-wals forces are weakened and interrupt. Due to a dominating role of hydrogen communications in a composite, the increase in temperature leads to increase swelling of gels. By results of research have been received homogeneous, intercompatible, interpenetrating composite gels.

*Казахский национальный университет
имени аль-Фараби*

Поступила 30.07.09