

УДК 511.64.02/04;678.01

Ш. Н. ЖУМАГАЛИЕВА

ГЛИНИСТЫЕ КОМПОЗИЦИИ 2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТА И ИХ СВОЙСТВА

(Представлена академиком НАН РК Д. Х. Сембаевым)

Методами равновесного набухания, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии исследованы свойства композиционного геля на основе бентонитовой глины Манракского месторождения и неионогенного полимера – полигидроксиэтилакрилата. Установлено влияние на набухающую способность композиций времени полимеризации, концентрации сшивающего агента и бентонитовой глины. Подобраны оптимальные условия для получения взаимосовместимых композиционных гелей с хорошей набухающей способностью.

Вопрос получения материалов с повышенными сорбционно-десорбционными, физико-химическими и механическими свойствами, необходимых в производстве лекарственных носителей, успешно решается созданием полимерных матриц, компонентами которых выступают неионогенные полимеры и слоистые силикаты. Круг составных материалов таких композиций весьма ограничен, предпочтение отдается тем полимерам, которые разрешены для использования в медицинской практике. В качестве полимерной составляющей композиций часто используются поликарбоновые кислоты, полиакриламид, поликарилаты. Применение бентонитовых глин с высоким содержанием минерала монтмориллонита обеспечивает улучшение термических и механических свойств. Внедрение частиц глины инициирует или ингибирует процесс полимеризации и тем самым, изменяя его направление, приводит к образованию модифицированных систем с новыми свойствами [1-4]. На сегодняшний день наибольшей популярностью пользуется метод интеркаляционной полимеризации мономеров на поверхности глинистых частиц [5]. Процесс интеркаляции обеспечивает высокий уровень взаимодействия за счет многократного пронизывания макромолекулами внутристоеового пространства глины.

С целью получения композиционных материалов с улучшенными свойствами синтезированы композиции на основе неионогенного полимера поли-2-гидроксиэтилакрилата (ПГЭА) и бентонитовой глины (БГ) Манракского месторождения Восточно-Казахстанской области и исследованы их свойства. Как известно, ПГЭА обладает биосовместимостью и способностью образовывать комплексы с низко- и высокомолекулярными

соединениями, также как и бентонитовая глина разрешена для применения в медицинской практике, нетоксична, обладает сорбирующей и набухающей способностью.

Экспериментальная часть

В работе использовали БГ Манракского месторождения очищенную многократным промыванием дистиллированной водой по методу Д. П. Сало, мономер 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) производства фирмы «Aldrich Chemical Co., USA» без дополнительной очистки, N,N'-метиленбисакриамид (МБАА) производства Бельгия, ч.д.а., персульфат калия (ПСК).

Композиционные гели синтезировали радикальной полимеризацией раствора ГЭА в водной среде с включенной дисперсией БГ [6].

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

Морфологию и структуру композиционных гелей исследовали с помощью фотографий, полученных на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380A с EDS-детектором (Япония).

Результаты и их обсуждение

Как известно, свойства композиционных материалов находятся в определенной зависимости от природы и уровня взаимодействия полимерной матрицы и неорганического носителя. В данной работе рассмотрено влияние на набухающую способность высушенных образцов гелей различных факторов, таких как состав, время полимеризации, количество сшивающего агента, температура. Ранее было установлено [6], что на набухание композиционных гелей и выход гель-фракции оказывает влияние количество воды в

исходной мономерной смеси. С увеличением содержания воды повышается степень набухания гелей. Сильное набухание гелей при 90 %-ном содержании воды объясняется протеканием аква-катализа в процессе полимеризации с образованием комплекса ПГЭА-вода за счет водородных связей. В дальнейшем для исследований применялись гели с содержанием воды в мономерной смеси 90 %, так как они обладают наибольшей набухающей способностью.

Учитывая структуры исходных компонентов композиций, предложен механизм их взаимодействия: образование водородных связей между гидроксильными и сложноэфирными группами неионогенного полимера – ПГЭА и тетраэдрическими, октаэдрическими ОН-группами БГ, а также не исключаются гидрофобные взаимодействия цепей ПГЭА. В ИК-спектрах композиций полимер-глина прописываются полосы, характерные как для исходных компонентов, так и поло-

сы, имеющие некоторые отличия. В спектре композиционных гелей ГЭА-БГ в области 3600–3000 cm^{-1} прописываются погодые, широкие, слабо интенсивные полосы характерные взаимодействиям ОН-групп полимера и бентонитовой глины, колебания ОН-групп, сдвинутые водородными, хелатными связями прописываются в области 2874 и 2921 cm^{-1} . Полученные данные свидетельствуют о том, что связывание макромолекул неионогенного полимера с бентонитовой глиной происходит за счет водородных связей.

В результате взаимодействия с БГ неионогенный полимер – ПГЭА приобретает полиэлектролитные свойства. Основанием для такого рассуждения служат данные набухания гелей ПГЭА-БГ в физиологическом растворе (рис. 1). Степень набухания гелей в физиологическом растворе (в воде достигает 20-ти) снижается до 13, что является следствием образования композиционного геля полиэлектролитной природы.

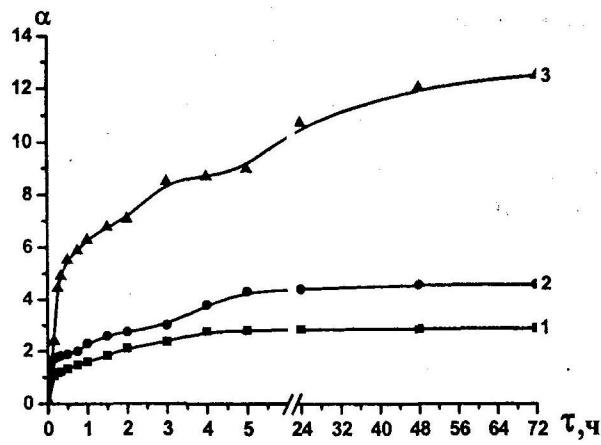


Рис. 1. Кинетика набухания композиционных гелей ГЭА-БГ в физиологическом растворе.

[БГ] = 8 % от содержания мономера;
[H₂O:ГЭА] = 40:60 (1), 60:40 (2), 90:10 (3), %

Исследование влияния времени полимеризации и концентрации глины на набухание композиционных гелей показало, что на набухающую способность содержание глинистого минерала не оказывает существенного влияния, а временная зависимость проходит через минимум (рис. 2). Понижение степени набухания, вероятно, связано с ущемлением и уплотнением полимерной сетки, дальнейшее повышение времени полимеризации (больше 3 часов), по-видимому, приводит к разрыву водородных связей, образованию пористой

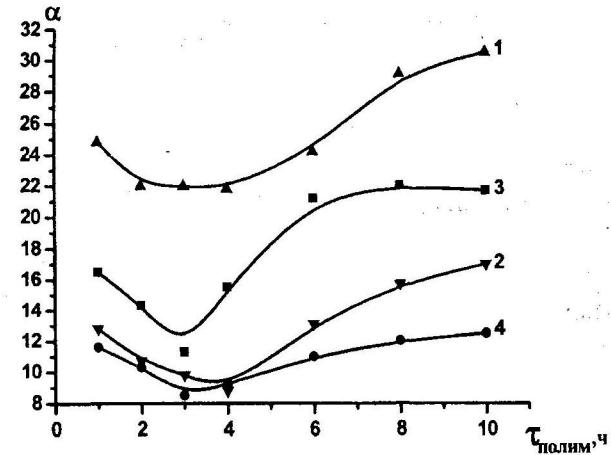


Рис. 2. Зависимость степени набухания сухих гелей ПГЭА и композиционных гелей ГЭА-БГ от времени полимеризации.

[H₂O:ПГЭА] = [90:10] (1,2); [H₂O:ПГЭА] = [90:10],
[БГ] = 9 % от содержания мономера (3,4); (1,3) - в воде;
(2,4) - в физиологическом растворе; [МБАА] = 10⁻² М

структурой, вследствие чего наблюдается рост степени набухания.

Набухающая способность синтетических полимерных гелей сильно зависит от концентрации сшивющего агента, что не является исключением и для композиционных глинистых гелей. С другой стороны, исследование влияния на набухание гелей количества сшивющего агента дает возможность установить его оптимальное содержание. Исследование влияния количества сшивющего агента на набухающую способность

композиционных гелей (рис. 3) показывает, что при количестве сшивающего агента $1 \cdot 10^{-2}$ мол.% наблюдается максимум, что вероятно связано с образованием упорядоченной сетчатой структуры и геля с высокой набухающей способностью. Далее по мере увеличения содержания сшивающего агента степень набухания монотонно снижается из-за учащения плотности сетки.

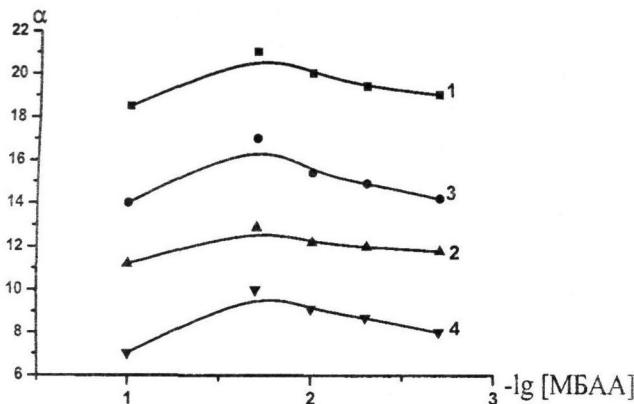


Рис. 3. Зависимость степени набухания сухих гелей ПГЭА(1,2) и композиционных гелей ГЭА-БГ (3,4) от количества сшивающего агента.

1, 3 - в воде; 2, 4 - в физиологическом растворе

температуры. В пределах исследованного интервала температур наблюдается непрерывное понижение степени набухания с повышением температуры (рис. 4). Как известно, гидрофобные взаимодействий с увеличением температуры усиливаются, в результате этого происходит сжатие гелей, а водородные связи, наоборот, с повышением температуры разрываются, что приводит к набуханию гелей. Уменьшение степени набухания при повышении температуры в дан-

Как отмечалось выше, основными возможными видами взаимодействия в системе ГЭА-БГ являются образование водородных связей между функциональными гидроксильными и сложноэфирными группами полимеров и гидрофобные взаимодействия. О вкладе каждого из них в процесс комплексообразования можно судить по результатам исследования влияния на набухание

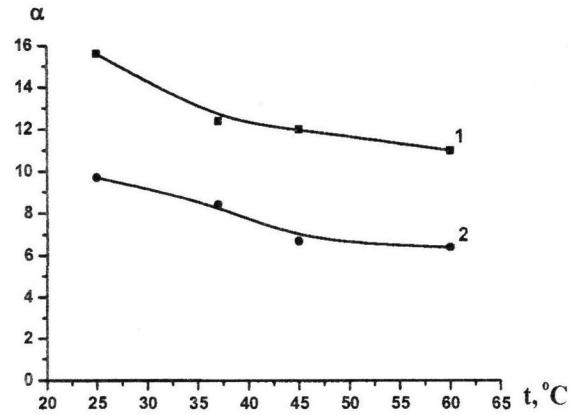


Рис. 4. Зависимость степени набухания композиционных гелей ГЭА-БГ от температуры. $[H_2O:PGEA] = [90:10]$, $[BC] = 9\%$ от содержания мономера, $[MBA] = 10^{-2} M$; 1 - в воде; 2 - в физиологическом растворе

ном случае дает право говорить о превалирующей роли гидрофобных взаимодействий в композиции.

При изучении свойств полученных композиций особого внимания требует изучение распределения глины в композите и морфология структуры [7]. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) нами было изучено формирование структуры исследуемых композиций, результаты которого представлены на рис. 5.

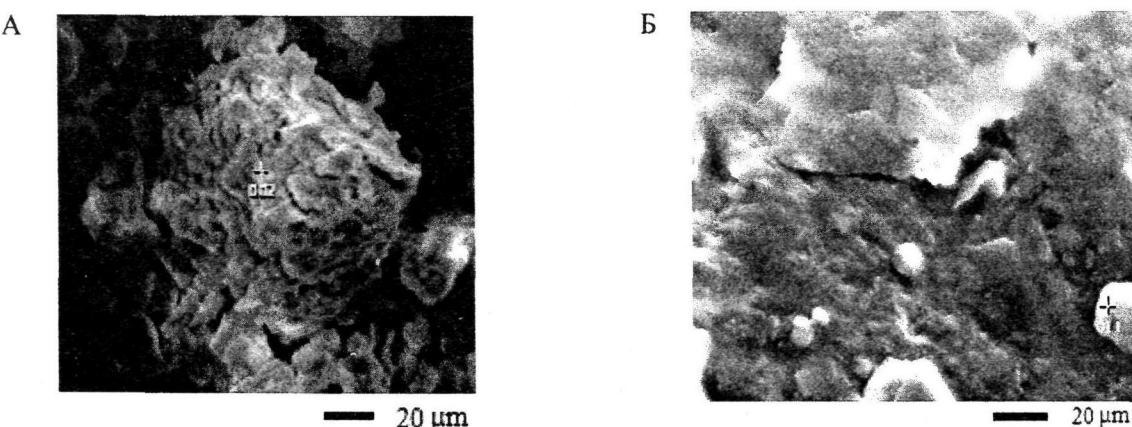


Рис. 5. Фотографии сканирующей электронной микроскопии поверхности БГ (А) и поперечного сечения композитов ГЭА-БГ (Б)

Используемая нами чистая бентонитовая глина имеет по природе хлопьевидную слоистую структуру. Так как при синтезе была использована интеркалятивная полимеризация *in situ*, то следует ожидать формирование интеркалированных образцов полученных композиций. Для композиции ГЭА-БГ характерно образование крупных агломератов частиц глины не равномерно диспергированных в матрице, вследствие чего ощущается некоторая шероховатость поверхности и по-перечного сечения композиции. Возможно, это связано с аморфным состоянием полимерного геля ПГЭА.

Таким образом, в результате проведенных исследований получены взаимосовместимые композиции бентонитовой глины с ПГЭА. Взаимодействие между компонентами композиции осуществляется за счет водородных связей и гидрофобных взаимодействий. Установлено, что регулируя концентрацию сшивающего агента и время полимеризации можно добиться получения композиционного геля с хорошей набухающей способностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ломакин С.М., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов // Высокомол. соед. Серия Б. 2005. Т. 47, №1. С. 104-120.
2. Goettler L.A., Lee K.Y., Thakkar H. Layered Silicate Reinforced Polymer Nanocomposites: Development and Applications // J. of Polymer Reviews. 2007. V. 47. P. 291-317.
3. Kun Xu, Jihua Wang, Sheng Xiang, Qiang Chen, Wende Zhang, Pixin Wang. Study on the synthesis and performance of hydrogels with ionic monomers and montmorillonite // Applied Clay Science. 2007. V. 38, Issues 1-2. P. 139-145.

4. 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.

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

6. Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А., Мун Г.А. Синтез гидроксиакрилат-глинистых композиционных гелей // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. №4. С. 72-75.

7. Guangming Chen, Yongmei Ma, Zongneng Qi. Preparation and morphological study of an exfoliated polystyrene/montmorillonite nanocomposites // Scripta Materialia. 2001. V. 44. Issue 1. P. 125-128.

Резюме

Тепе-тендік ісінүү, ИК-спектроскопия, сканерлеуші электрондық микроскопия әдістерімен Манырак жерінің бентонит сазы мен байионогенді полимер – полигидроксиэтилакрилат негізіндегі композициялық гельдердің қасиеттері зерттелді. Композициялардың ісіну қабилетіне полимерлеу уақытының, тігуші агенттің және бентонит сазы концентрациясының өсері аныкталды. Исіну қабилеті жақсы, бір-бірімен үйлесімді композициялық гельдерді алудың онтайлы жағдайлары тандалды.

Summary

The property of gel on the basis of bentonite clay of the Manrak deposit (Kazakhstan) and non ionic polymer - polyhydroxyethylacrilate has been studied by the methods of equilibrium swelling, IR-spectroscopy, scanning electronic microscopy. Influence time polymerization, cross-linked agent concentration and bentonite clay to the swelling ability of composite were established. Optimum provision for obtain of intercompatible composite gels with good swelling ability were taken.

Поступила 18.06.08г.