

УДК 546.16

Б.Х.Мусабаева, Л.К.Оразжанова, С.Е.Кудайбергенов, А.Е.Жиенбекова

Государственный университет им. Шакарима города Семей
(E-mail: lyazzat.7070@mail.ru)

Исследование свойств композиционных гидрогелевых материалов на основе полиакриламида и природных минералов

В статье методом импрегнирования (включения) природных минералов (бентонита, каолина, монтмориллонита) в матрицу полиакриламидного гидрогеля в условиях *in situ* получены новые полимерные композиции. Определены структура и морфология полученных гидрогелевых материалов, исследованы их физико-химические и механические свойства.

Ключевые слова: полиакриламид, гидрогель, бентонит, каолин, монтмориллонит, композиционный материал, *in situ*.

В настоящее время одним из интенсивных предметов исследования полимерного материаловедения является создание гибридных композиционных материалов и их практическое использование [1]. Особый интерес представляют органо-неорганические композиционные системы, полученные путем включения (импрегнирования) в матрицу полимерного гидрогеля неорганического компонента, чаще всего наночастиц металлов, оксидов или различных глин [2]. Формирующиеся в результате объединения на молекулярном и надмолекулярном уровне полимерные композиты представляют собой новые синергетические полимерные системы, проявляющие уникальные, исключительные свойства, что увеличивает их практическую функциональность. Однако на сегодняшний день в создании композиционных материалов остается множество вопросов по выявлению механизма образования гибридных систем, природы взаимодействия компонентов, поиска универсального метода получения композиционных полимерных материалов с заданными свойствами и возможности их дальнейшего практического применения.

Целью работы является разработка методов синтеза композиционных гидрогелевых материалов на основе сшитого полиакриламида и природных материалов, в частности, коллоидных частиц каолина, бентонита и монтмориллонита и исследование их физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

Композиционные материалы на основе полиакриламидного гидрогеля (ПААГ) и природных минералов синтезировали путем включения частиц каолина, бентонита и монтмориллонита в матрицу гидрогеля в условиях *in situ* [3].

В реакционную смесь, состоящую из 0,5 г акриламида (АА), добавляли 15 % водного раствора минерала, затем полученную смесь перемешивали в течение суток. Перед проведением полимеризации в приготовленную смесь добавляли по 10 или 15 мг сшивающего агента — метиленабисакриламида (МБАА) и 10 мг инициатора — персульфата аммония (ПСА). Смесь тщательно перемешивали до полной гомогенизации, заливали в шприц объемом 10 или 20 мл, продували аргоном в течение 2–3 мин, затем термостатировали на водяной бане при 60 °С в течение 30 мин. Полученные образцы композиционных гидрогелей промывали дистиллированной водой в течение 1 недели.

Были получены образцы композиционных гидрогелей с различным содержанием неорганических компонентов (глин) — каолина, бентонита и монтмориллонита, с концентрацией 5 %, 7,5, 10, 15, 20, 30 %.

Определение степени набухания гидрогелей проводили согласно [4]. Степень набухания полученных образцов вычисляли по формуле

$$\alpha = m_t - m_0 / m_0, \quad (1)$$

где m_t и m_0 — массы равновесно набухшего и сухого гидрогеля соответственно.

Кинетику набухания образцов гидрогелей определяли по формуле [4]

$$m_t / m_\infty = kt^n, \quad (2)$$

где k — постоянная скорости набухания (характеристическая константа гидрогеля); n — характеристическая экспонента, описывающая механизм диффузии жидкости в объем гидрогеля; t — время адсорбции; m_t — масса жидкости, сорбированной за время t ; m_∞ — масса жидкости, сорбированной в равновесно-набухшем состоянии, т.е. при $t \rightarrow \infty$. Константу k рассчитывали из пересечения касательной к кривой зависимости $\ln(m_t / m_\infty)$ от $\ln t$ с осью ординат, константу n — как тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости $\ln(m_t / m_\infty)$ от $\ln t$, при условии, что $m_t / m_\infty < 0,6$ [5].

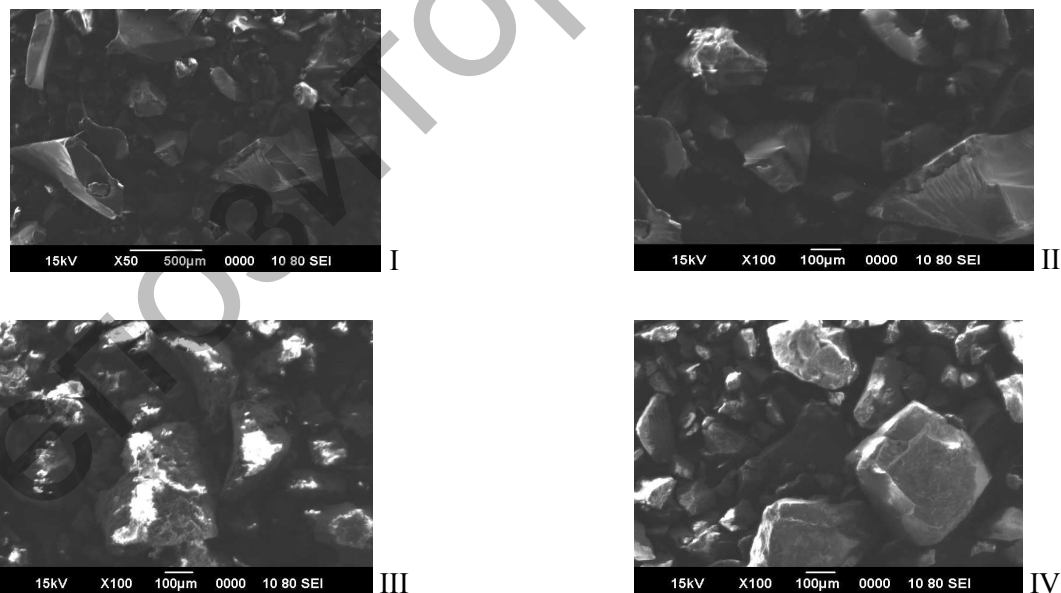
Морфологию поверхности полимерных гидрогелей определяли методом сканирующей электронной микроскопии с помощью низковакуумного растрового электронного микроскопа 6390 LVJEOL (Япония) [6].

Термические характеристики полученных образцов исследовали с помощью дифференциального сканирующего калориметра «DSC131EVO» (Франция) в температурном интервале 50–500 °С при скорости нагрева 5 К/мин [6].

Механические свойства композиционных гидрогелей изучали с помощью сжимающего пластометра ПСМ-2 и разрывной машины РМИ-60.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены снимки поверхности образцов 10 % ПААГ, бентонита, каолина и монтмориллонита с содержанием МБАА (30 mg BIS), полученных в условиях *in situ*.



I — ПААГ; II — бентонит; III — каолин; IV — монтмориллонит

Рисунок 1. Микрофотографии анализируемой поверхности полученных композиционных гидрогелей

Как видно из рисунка 1, все образцы являются крупнопористыми, с размером пор от 20 до 100 мкм. Наличие больших пор в образцах обуславливает способность сшитых полимеров к значительным набуханиям в воде и в водных средах. Частицы, формирующие микроструктуру гидрогелей,

различаются по морфологии и размерам. Такой характер построения композита способствует повышению прочностных характеристик материала.

Изучены некоторые физико-химические свойства полученных материалов, в частности, динамика набухания композиционных гидрогелей в воде и в смеси водно-органических растворителей (вода–спирт, вода–ацетон), поведение композиционных гидрогелей в зависимости от ионной силы и pH среды.

На рисунке 2 приведена кинетика набухания гидрогелей, полученных в различных условиях.

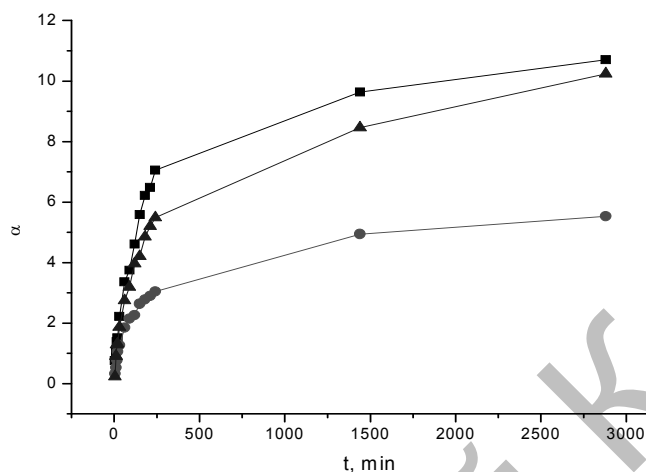


Рисунок 2. Кинетика набухания композиционных материалов в воде, содержащих бентонит (1), монтмориллонит (2) и каолин (3); содержание минералов в матрице ПААГ 5 %, сшивающего агента 20 мг

Как видно из рисунка 2, с увеличением времени набухания растет соответственно и степень набухания композиционных гидрогелей. Наибольшей степенью набухания в воде обладает образец на основе бентонита, наименьшей — образец на основе каолина.

Из кривых набухания гидрогелей определены значения параметра n , отражающего механизм диффузии жидкости в объем гидрогелей. В таблицах 1 и 2 приведены значения параметра n при постоянном содержании природных минералов (%) и МБАА (мг).

Согласно [4], при $n = 0,5$ процесс диффузии жидкости в объем гидрогеля подчиняется закону Фика, при $n > 0,5$ происходит аномальный транспорт жидкости, а при $n = 1$ реализуется релаксационно-контролируемый транспорт молекул воды в объем полимерной сетки. Как видно из таблиц 1 и 2, диффузия воды в объем гидрогеля в основном подчиняется закону Фика.

Изучение поведения композиционных гидрогелей от pH среды показало слабую зависимость степени набухания от приведенного фактора. Это может быть связано с тем, что микрочастицы гидрогеля представляют собой соли слабой кислоты и слабого основания и в воде полностью ионизованы.

Т а б л и ц а 1

Влияние концентрации МБАА при постоянном содержании природных минералов (%) на значение параметра n

Природный минерал	%	МБАА, мг	n
Монтмориллонит	10	10	0,41
		15	0,40
		30	0,43
Бентонит	10	10	0,39
		15	0,36
		30	0,42
Каолин	10	10	0,35
		15	0,37
		30	0,39

**Влияние концентрации природных минералов
при постоянном содержании МБАА (мг)
на значение параметра n**

Природный минерал	МБАА, мг	%	n
Бентонит	20	5	0,51
		7,5	0,57
		10	0,53
Каолин	20	5	0,40
		7,5	0,43
		10	0,47
Монтмориллонит	20	5	0,46
		7,5	0,52
		10	0,49

Определение зависимости степени набухания композиционных гидрогелей в смеси вода–ацетон, вода–этанол показало постепенное сжатие полимерной сетки с увеличением объема содержания органического растворителя. При составе смеси вода–ацетон (этанол) = 50:50 (об. %) все образцы гидрогелей коллапсируют. Это связано, с одной стороны, с постепенным ухудшением термодинамического качества растворителя по отношению к матрице полиакриламида, а с другой — конденсацией противоионов с полиионами, которые иммобилизованы в матрицу гидрогеля, с низкой диэлектрической проницаемостью.

Увеличение ионной силы в полимерных композитах ПААГ–бентонит, ПААГ–каолин, ПААГ–монтмориллонит приводит к сжатию образцов, что, по-видимому, связано с подавлением полиэлектролитной аномалии в присутствии низкомолекулярных ионов.

Изучены процессы фазового перехода композиционных гидрогелей с повышением температуры в интервале 50–500 °С. На рисунке 3 представлена термограмма гидрогеля ПААГ–бентонит (5, 10 %) с различным содержанием МБАА.

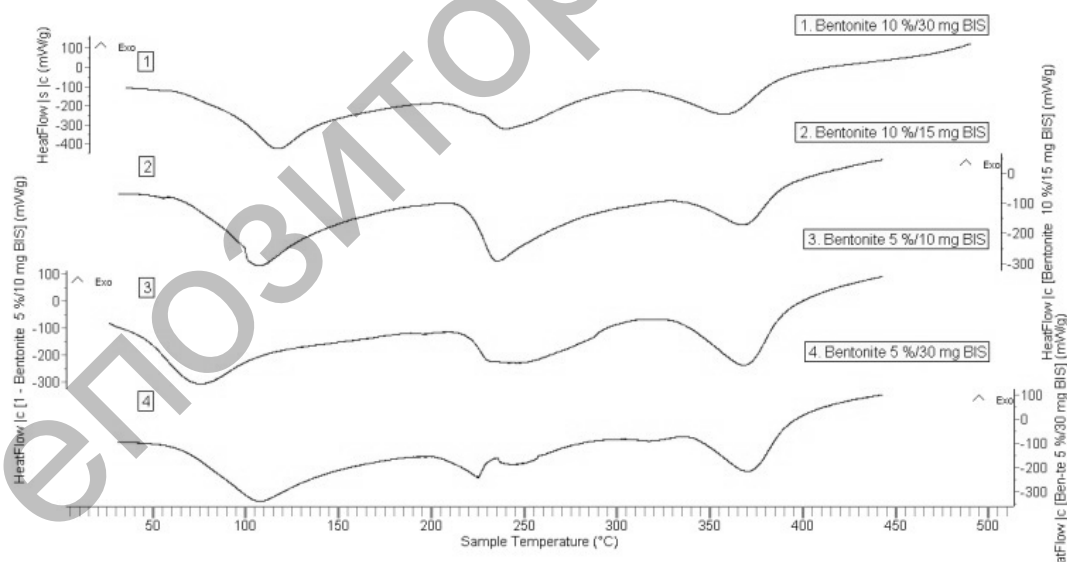
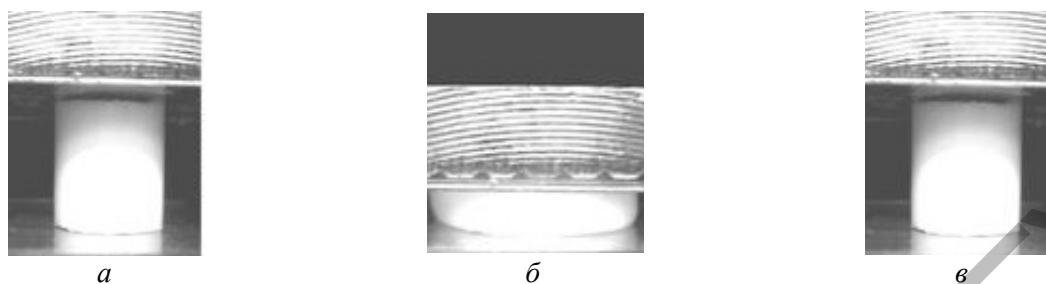


Рисунок 3. Термограммы гидрогеля ПААГ–бентонит (5,10 %) с различным содержанием МБАА

Как видно из рисунка 3, все пики на термограммах ПААГ–бентонит характеризуют эндотермический процесс. На термограммах присутствует широкий пик при температуре 70–120 °С, что объясняется удалением связанной воды. Далее начинаются процессы термической деструкции полимерной сетки. Пики при 220–390 °С для бентонита соответствуют деструкции той части полимерной сетки, которая не участвует в образовании композитной структуры. Высокотемпературные эндотермические пики при температуре свыше 390 °С для бентонита, по всей вероятности, отражают процесс термической деструкции композиционных материалов.

Исследованы механические свойства композиционных гидрогелей — эластичность и механическая прочность. На рисунке 4 представлена эластичность композиционного гидрогеля на основе ПААГ и каолина.



a — до деформации; *б* — деформация; *в* — после деформации

Рисунок 4. Эластичность композиционного гидрогеля на основе ПААГ и каолина

Как видно из рисунка 4, гидрогель на основе ПААГ и каолина после деформации восстановил свою первоначальную форму.

В таблице 3 представлены механические характеристики композиционных гидрогелей.

Т а б л и ц а 3

Механические характеристики гидрогелей ПААГ–каолин, ПААГ–бентонит, ПААГ–монтмориллонит

Образец	Содержание глины, %	Удлинение при разрыве, %	Предельная нагрузка на сжатие, КПа	Модуль Юнга, МПа
Каолин	5	39	240	0,721
	7,5	42	301	0,871
	10	47	356	0,939
Бентонит	5	49	146	0,320
	7,5	55	158	0,517
	10	68	168	1,150
Монтмориллонит	5	110	798	3,9
	7,5	120	849	4,7
	10	134	916	5,3

Как видно из таблицы 3, по мере повышения содержания глины в матрице гидрогеля наблюдается увеличение значений удлинения при разрыве, прочности на разрыв и модуля Юнга (E). Увеличение прочностных показателей гидрогелей указывает на сильное межфазное взаимодействие между полимером (органической матрицей) и глиной (неорганической частью) композитной структуры. Уменьшение содержания сшивающего агента способно увеличить гибкость всего материала, а увеличение содержания глины в объеме гидрогелей приводит к усилению механических свойств образцов.

Таким образом, получены новые композиционные материалы на основе полимерного гидрогеля и неорганических компонентов путем включения частиц каолина, бентонита и монтмориллонита в матрицу полиакриламидного гидрогеля в условиях *in situ*. Исследованы физико-химические и механические свойства синтезированных полимерных гидрогелей. Полученные композиционные материалы проявляют выраженные сорбционные и механические свойства, устойчивы к воздействиям температуры и pH среды, что позволяет использовать их в качестве суперсорбентов, эндопротезов, заменителей хрящевых тканей, контактных линз.

Список литературы

- 1 Osada Y., Gong J. Soft and wet materials: polymer gels // *Advanced Materials*. — 2005. — Vol. 10. — P. 827–837.
- 2 Essawy H. Poly(methyl methacrylate) — kaolinite nanocomposites prepared by interfacial polymerization with redox initiator system // *Colloid and Polymer Science*. — 2008. — Vol. 286. — P. 95–803.

- 3 *Ibraeva Zh.E., Hahn M., Jaeger W., Laschewsky A., Bimendina L.A., Kudaibergenov S.E.* Swelling behavior and complex formation ability of ternary amphoteric gels based on allylamine derivatives and maleic acid // *Macromolecular Materials and Engineering*. — 2005. — Vol. 290. — P. 769–777.
- 4 *Ogawa Y., Ogawa K., Kokufuta E.* Swelling-shrinking behavior of a polyampholyte gel composed of positively charged networks with immobilized polyanions // *Langmuir*. — 2004. — Vol. 20. — P. 2546–2552.
- 5 *Kim B., Flamme K.L., Peppas N.A.* Dynamic swelling behavior of pH-sensitive anionic hydrogels used for protein delivery // *Journal Applied Polymer Science*. — 2003. — Vol. 89. — P. 1606–1613.
- 6 *Akkaya R., Ulusoy U.* Preparation and Characterization of Poly(acrylamide/maleic acid) — based hydrogels Composites // *Hacetetepe Journal Biology and Chemistry*. — 2011. — Vol. 39, No. 4. — P. 359–370.

Б.Х.Мұсабаева, Л.К.Оразжанова, С.Е.Құдайбергенов, А.Е.Жиенбекова

Табиғи минералдар және полиакриламид негізінде композициялық гидрогельді материалдардың қасиеттерін зерттеу

Табиғи минералдарды (бентонит, каолин, монтмориллонит) полиакриламидті гидрогельді матрицаға импрегирлеу әдісімен *in situ* талабымен жаңа полимерлі композициялар алынды. Бұл гидрогельді материалдардың құрылымы мен морфологиясы, олардың физика-химиялық және механикалық қасиеттері жанөжакты зерттелді.

B.Kh.Mussabayeva, L.K.Orazzhanova, S.E.Kudaibergenov, A.Ye.Zhiyenbekova

Determination of the properties of the composite hydrogel materials based on polyacrylamid and natural minerals

New polymer compositions have been obtained by inclusion of natural minerals (bentonite, kaoline, montmorillonit) *in situ* in the matrix of polyacrylamide hydrogel. Structure and morphology of the hydrogel materials have been determined and their physical, chemical and mechanical properties have been studied.