

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГЕЛИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНОЙ И ИХ СВОЙСТВА

Махкамов Музаффар Абдугаппарович

*канд. хим. наук, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
100174, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Университетская, дом 4
E-mail: muz_m77@mail.ru*

Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич

*д-р хим. наук, профессор, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
100174, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Университетская, дом 4*

COMPOSITIONAL GELS OF POLYACRYLIC ACID WITH BENTONITE CLAY AND THEIR PROPERTIES

Muzaffar Mahkamov

*candidate of Chemical Sciences, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
100174, Uzbekistan, Tashkent, Universitetskaja street, 4
E-mail: muz_m77@mail.ru*

Mukhtarjan Mukhamediev

*doctor of Chemical Sciences, Professor, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
100174, Uzbekistan, Tashkent, Universitetskaja street, 4*

АННОТАЦИЯ

Интеркаляционной сополимеризацией акриламида в присутствии сшивающего агента получены композиционные гели, модифицированные частицами бентонитовой глины. Методами оптической микроскопии и рентгенофазового анализа изучена морфология полученных композиций. Исследована сорбция красителя – кристаллического фиолетового композиционными гелями из водных растворов статическим методом. Установлено, что сорбционная способность композиционных гелей по отношению к данному красителю значительно выше по сравнению с полимерными гелями, полученными в отсутствие бентонитовой глины.

ABSTRACT

Compositional gels modified by particles bentonite clay have been obtained by intercalational copolymerization of acrylamide in the presence of cross-linking agent. Morphology of obtained compositions was investigated by such method as optical microscopy and rentgenofase analysis. Sorption of dye – crystal violet was investigated by obtained compositional gels from water solutions by statical method. It was determined that sorption ability of compositional gels by ratio investigated dye was higher in comparison with polymeric gels obtained in absence of particle of bentonite clay.

Ключевые слова: сополимеризация, интеркаляция, полимерный гидрогель, композиционный гель, бентонитовая глина, сорбция, кристаллический фиолетовый.

Keywords: copolymerisation, intercalation, polymer hydrogel, compositional gel, bentonite clay, sorption, crystal violet.

Введение

Гидрофильные редкосшитые сополимеры, также называемые полимерными гидрогелями (ПГ), все больше используются в различных областях промышленности, внедряются в медицину и различные отрасли народного хозяйства, широко применяются в качестве сорбентов и т.д. [2–4]. Однако в большинстве случаев применяемые на практике ПГ не отвечают всем требованиям, они отвечают чаще одному, а иногда двум и более требованиям, которые ограничивают их сферу применения [1]. Одним из путей улучшения и придания новых свойств гелям является получение принципиально новых материалов на их основе – композиционных гидрогелей (КГ),

содержащих, по крайней мере, два компонента, каждый из которых выполняет определенные функции. При этом очевидно, что характеристики КГ обусловлены не только физико-химическими свойствами отдельных компонентов, но и структурой материала. Перспективными компонентами для получения КГ являются глинистые материалы, особенно бентонитовые глины (БГ). Это обусловлено тем, что БГ принадлежат к числу важнейших неметаллических полезных ископаемых с уникальными характеристиками, которые обуславливают их широкое использование в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. При этом они нетоксичны, тонкодисперсны и высокопластичны, обладают высокой сорбционной

емкостью, характеризуются низкой стоимостью и большими запасами. Поэтому получение КГ на основе сшитых полимеров, модифицированных частицами БГ, и изучение их свойств представляется интересом как в научном, так и в практическом аспекте.

Объекты и методы исследования

Акриламид (АА, Reanal, Венгрия), марки «ч», использовали без предварительной очистки. Сшивающий агент (СА) – N,N'-метилден-бис-акриламид

(N,N'-МБАА, BDH Chemical Ltd, Англия), использовали марку «ч». Кристаллический фиолетовый (КФ, Россия), основной цитохимический краситель, использовали марку «ч.д.а». Использовали бентонитовую глину марки «Навбахор» (БГ, Узбекистан), состав которой приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав бентонита «Навбахор»

| Наименование | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | SO ₃ | FeO | прочее |
|------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-----|--------|
| Щелочноземельная глина | 56,2 | 0,6 | 13,6 | 6,5 | 3,8 | 0,7 | 0,9 | 2,2 | 0,9 | 0,5 | - | 14,1 |

ПГ получали полимеризацией АА в водном растворе в присутствии СА N,N'-МБАА. В качестве инициатора реакции полимеризации использовали окислительно-восстановительную систему на основе пероксида водорода и сульфата железа (II). Реакцию проводили при 298 К в течение 24 часов. После завершения процесса полимеризации гель очищали от остатков мономера многократным промыванием в колонке дистиллированной водой и сушили при температуре 318 К до постоянной массы.

Для получения КГ сначала готовили суспензию БГ в воде. Затем к полученной суспензии добавляли смесь АА с СА и проводили сополимеризацию в течение 24 часов при 298 К. Инициатором полимеризации служила окислительно-восстановительная система на основе пероксида водорода и сульфата железа (II). Очистку КГ проводили аналогично случаю с ПГ.

Микрофотографии образцов гелей и композиций снимались на оптическом микроскопе БИОЛАМ-6

(увеличение до 2000 раз). Рентгенограммы образцов гелей и композиций снимались на аппарате ДРОН-3,

при длине волны 1,54 Å. Концентрацию КФ в растворе определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-46. Сорбцию КФ из водных растворов гелями изучали в статических условиях при длине волны света, равной 598 нм.

Результаты и их обсуждение

Известно, что кристаллическая решетка бентонитов имеет слоистое строение (рис. 1), которое определяет многие его характеристики. Например, высокая обменная емкость или поглощение воды, сопровождающееся резким увеличением объема (набуханием). Соответственно, при сорбции воды набухание происходит не только за счет образования сольватных оболочек на поверхности частиц, но и за счет внедрения молекул воды между слоями кристаллической решетки.

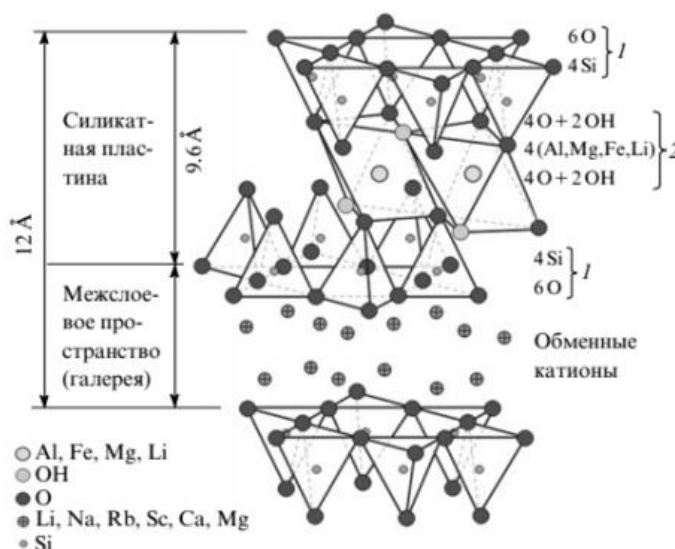


Рисунок 1. Схема кристаллической решетки слоистого силиката

Слоистое строение кристаллической решетки бентонитов обуславливает также большие возможности для создания широкого спектра композиционных материалов. Из-за особенностей строения слоистых

материалов появляется возможность получения нескольких типов композиций (рис. 2) с полимерами [5–7].

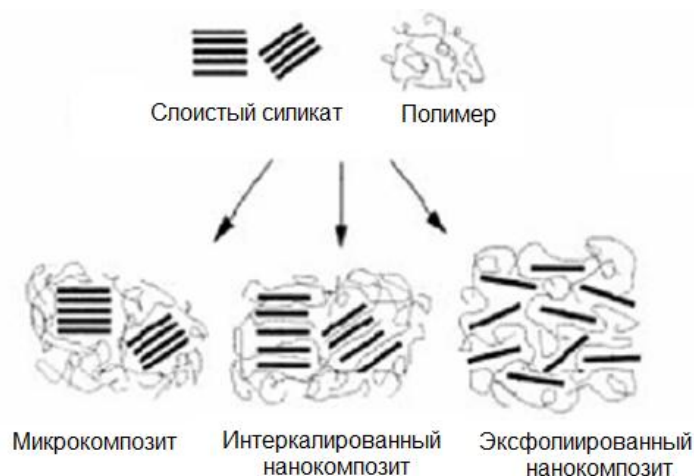


Рисунок 2. Схема образования трех типов композитов «полимер-слоистый силикат»

На рис.2 приведена схема образования трех типов композитов со слоистыми силикатами. При этом данные типы композитов могут быть получены в растворе, в расплаве, в процессе синтеза полимера и золь-гель технологиями. Но для получения композиций на основе сшитых сополимеров подходит метод получения в процессе синтеза полимера. Получение полимерного композита в процессе синтеза самого полимера заключается в интеркаливании мономера в слои глины. Мономер мигрирует сквозь галереи минерала, и полимеризация происходит внутри слоев. Метод позволяет получить действительно эксфолированные системы с принципиальным изменением физических и механических

свойств исходного полимера. Поэтому в работе КГ были получены с помощью данного метода. В процессе обработки БГ водным раствором АА и СА происходит набухание слоистого материала с прониканием молекул воды и мономеров в межслойное пространство. При полимеризации мономеров частицы БГ обволакиваются макромолекулами полимера, образуются полимерные сетки, ячейки которых наполнены частицами бентонитовой глины.

Полученные образцы КГ содержали в своем составе от 5 до 70 масс. % БГ. С целью изучения морфологии полученных КГ были сняты их микрофотографии и проведен рентгенофазовый анализ образцов.

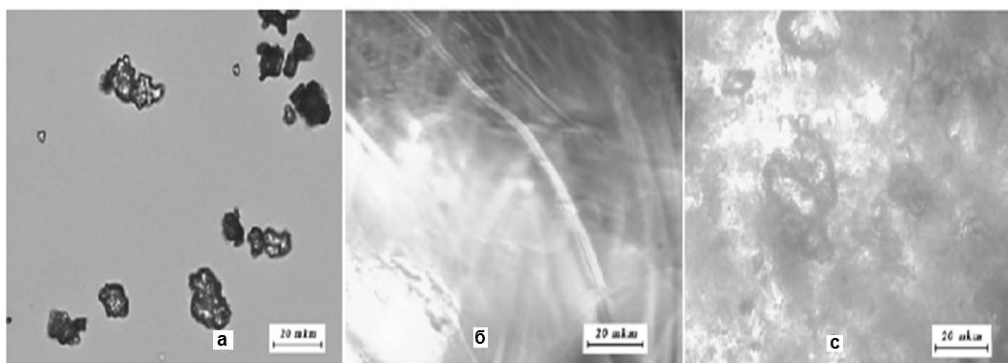


Рисунок 3. Микрофотографии БГ (а), ПГ на основе АА (б) и КГ содержащего 30 мас.% БГ (с)

Как видно из рис. 3, использованные для получения КГ частицы БГ хорошо различаются на микрофотографии (рис. 3а), а на микрофотографии КГ (рис. 3с) частицы БГ уже не различаются, что свидетельствует о самодиспергации в процессе получения композиции. Также видно, что структура композиции однородна.

Одним из методов идентификации и изучения строения кристаллических веществ, представляющих собой поликристаллические тела или порошки, является метод рентгенографии («метод порошка»). Идентификация кристаллических веществ с помощью метода рентгенографии основана на том, что индивидуальность кристаллической структуры соеди-

нения обуславливает индивидуальный вид его рентгенограммы. Поэтому в работе были получены рентгенограммы БГ, ПГ на основе АА и полученных КГ, которые приведены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, на дифрактограмме БГ (рис.4б) явно видны кристаллические рефлексы при $20-22^\circ$; $8-9^\circ$; $12-13^\circ$, которые соответствуют кристаллической структуре монтмориллонита, основного минерала БГ. Дифрактограмма ПГ на основе АА (рис. 4а) соответствует аморфному полимеру, где не обнаруживаются характерные пики для кристаллических участков. На рентгенограмме КГ (рис. 4с) отсутствуют пики, соответствующие кристаллическим участкам БГ, что можно объяснить разрушением кристаллической структуры данного вещества. Данные,

полученные на основе анализа оптической микрофотографии и рентгенограмм, показывают, что при об-

разовании КГ происходит интеркаляция, или эксфолирование, частиц БГ в процессе получения композита.

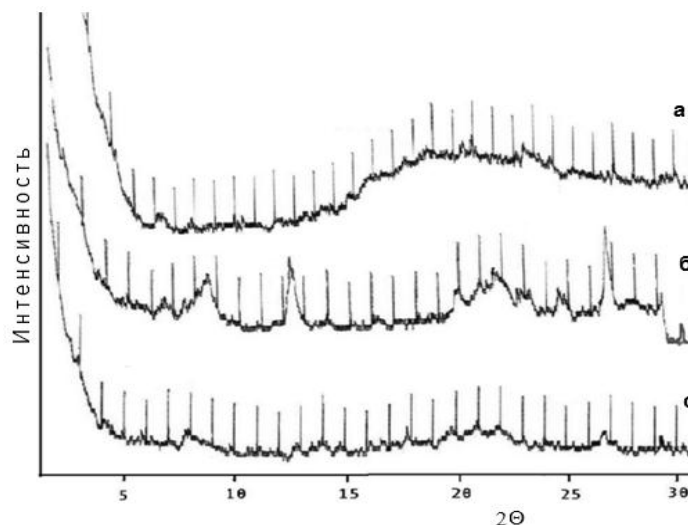


Рисунок 4. Дифрактограмма ПГ (а), БГ (б) и КГ содержащего 70 мас.% БГ (с)

Для изучения влияния наполнителя (в данном случае БГ) на сорбционные свойства гелей нами была исследована сорбция КФ из водных растворов образцами полимерных материалов. На рис. 5 приведена

кинетика сорбции КФ из водных растворов образцами ПГ, БГ и КГ.

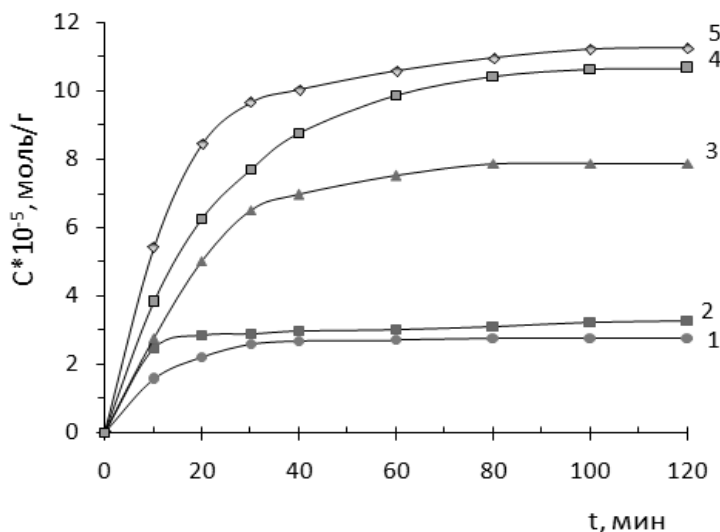


Рисунок 5. Кинетика сорбции КФ из водных растворов ПГ на основе АА (1), БГ (2) и КГ (3,4,5) 3,4,5 – содержание БГ в композициях 30, 50 и 70 мас.% соответственно. Концентрация КФ в растворе $3,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. $T=298$ К

Из рис.5 видно, что сорбционная емкость КГ по отношению к КФ намного выше по сравнению с немодифицированным ПГ и самой БГ. Также видно, что с увеличением содержания БГ в КГ сорбция КФ также возрастает.

Исследование влияния концентрации красителя на сорбцию КФ образцами адсорбента показало, что увеличение концентрации КФ приводит к повышению адсорбции. Полученные экспериментальные результаты были обработаны с помощью уравнения Ленгмюра, линейная форма которого имеет вид:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} \frac{1}{C}$$

где: K – константа адсорбционного равновесия; Γ_{∞} – емкость адсорбционного монослоя; C – равновесная концентрация адсорбата; Γ – степень адсорбции.

Данное уравнение позволяет рассчитать из зависимости $\frac{1}{\Gamma}$ от $\left(\frac{1}{C}\right)$ оба постоянных параметра Γ_{∞} и K изотермы адсорбции, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Значения Γ_{∞} и К, полученные при изучении сорбции КФ из водных растворов исследованными адсорбентами

| Адсорбент | Γ_{∞} г/моль ⁻¹ *10 ⁻³ | К, л/моль ⁻¹ |
|--------------------|--|-------------------------|
| ПГ на основе АА | 300 | 209,7 |
| БГ | 370 | 274,4 |
| КГ (содерж.БГ 30%) | 700 | 1200,0 |
| КГ (содерж.БГ 50%) | 950 | 1482,5 |
| КГ (содерж.БГ 70%) | 1400 | 2151,8 |

Как видно из полученных данных, приведенных в таблице 2, наибольшие значения Γ_{∞} и К наблюдаются при сорбции КФ композиционными материалами. При этом чем больше содержание БГ в композиции, тем выше их сорбционные свойства. Это показывает, что введение БГ в структуру гелей приводит к увеличению энергии взаимодействия адсорбата с адсорбентом, а также увеличению адсорбционных центров, приходящихся на единицу массы адсорбента.

Таким образом, в работе получены КГ на основе сшитого полиакриламида, модифицированные частицами БГ. На основе анализа оптических микрофотографий и рентгенограмм полученных КГ предполагается, что в процессе образования композиций происходит интеркаляция частиц БГ в полимерную сетку. Изучена сорбция КФ из водных растворов образцами БГ, ПГ и КГ. При этом установлено, что модификация гелей бентонитом приводит к увеличению их сорбционной способности.

Список литературы:

1. Будтова Т.В., Сулейменов И.Е., Френкель С.Я. Сильнонабухающие полимерные гели: некоторые проблемы и перспективы // Журнал прикладной химии. –1997. – Т.70. – № 4. – С.529–539.
2. Лопатин В.В., Аскадский А.А. Полиакриламидные гидрогели в медицине. – М.: Научный мир, 2004. – 264 с.
3. Сулейменов И.Э., Бектуров Е.А. Полимерные гидрогели. – Алма-Ата: Фылым. –1998. – 240 с.
4. Шварева Г.Н. Суперабсорбенты на основе (мет)акрилатов, аспекты их использования // Пластические массы. – 1996. – № 3. – С.32–35.
5. Kiliaris P., Papaspyrides C.D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy // Progress in Polymer Science. –2010. – V. 35. – P. 902–958.
6. Ray S.S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // Progress in Polymer Science. – 2003. – V. 28. –P. 1539–1641.
7. Wieczorek M., Jesionowski T., Krysztalkiewicz A. Influence of organic polymer modification on physicochemical properties of bentonites // Physicochemical Problems of Mineral Processing. –2003. –V. 37. – P. 131–140.