

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт геологии и нефтегазового дела им. Турысова

Сартбаева Карима Маратовна

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации	Создание полимерсиликатных композитов на основе производных акриловой кислоты и их комплексообразование
Направление подготовки	7M07110 – Химические процессы и производство химических материалов, технология неорганических веществ

Научный руководитель

Д.х.н., профессор

Искакова Т.К.
" 20 " 06 2022 г.

Рецензент

К.т.н., ведущий научный сотрудник

АО «ИХН» им. А.Б. Бектурова

Кайынбаева Р.А.
" 20 " 06 2022 г.

Нормоконтроль

Магистр технических наук

Далбанбай А.
" 10 " 06 2022 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой «Химические процессы и промышленная экология»,
к.т.н., ассоциированный профессор

Кубекова Ш.Н.
" 20 " 06 2022 г.



Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт геологии и нефтегазового дела им. Турысова
Кафедра «Химические процессы и промышленная экология»

7М07110 – Химические процессы и производство химических
материалов технология неорганических веществ

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

ХП и ПЭ,

к.т.н., ассоциированный
профессор

Кубекова Ш.Н.

20 23.



ЗАДАНИЕ
на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Сартбаевой Кариме Маратовне
(Ф.И.О. обучающегося)

Тема: Создание полимерсиликатных композитов на основе
производных акриловой кислоты и их комплексообразование
(тема магистерской диссертации)

Утверждена приказом Ректора Университета №2021М от "03" ноября 2020 г.

Срок сдачи законченной диссертации "20" июня 2022 г.

Исходные данные к магистерской диссертации:

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) Очистка бентонитовых глин Таганского месторождения .
- б) Модификация и исследование бентонитовых глин Таганского месторождения
- в) Получение полимерсиликатных композитов на основе Таганских бентонитовых глин
- г) Изучение свойств новых композиционных материалов.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Задание 1: Сбор и анализ литературных данных	Январь 2022	
Задание 2: Составление литературного обзора	Март 2022	
Задание 3: Очистка и активация бентонитовых глин	Январь 2022	
Задание 4: Получение органоминеральных полимеркомпозитов и их идентификация	Апрель 2022	
Задание 5: Изучение водопоглощающих свойств гидрогелей	Май 2022	
Задание 4: Оформление основной части магистерской диссертации	Май 2022	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Разделы 1–3	Т.К. Исакова д.х.н., проф.		
Нормоконтролер	А. Далбанбай магистр техн. наук	10.06.2022	

Научный руководитель 
Задание принял к исполнению обучающийся 
Дата
" 3 " ноября 2020 г.

Исакова Т.К.
Сартбаева К.М.

АННОТАЦИЯ

В работе были синтезированы новые полимерсиликатные композитные гидрогели на основе производных акриловой кислоты, агара-агара и модифицированных бентонитовых глин. Получены новые научные знания о методах активации бентонитовых глин Казахстана. Модифицированные глины и органоминеральные полимерсиликатные композиции исследованы с применением различных физико-химических методов анализа – рентгенофазового, ИК-Фурье спектроскопии и термогравиметрического. Исследована степень набухания полимерных композитов и комплексообразование с ионами Fe^{3+} . Полученные результаты могут быть использованы: при целенаправленном поиске новых гидрогелевых органоминеральных композитов, обладающих влагоудерживающим и комплексообразующим действием, улучшающих структуру почв и благоприятно влияющих на рост растений.

Результаты исследований были представлены в виде таблиц и графиков.

Диссертационная работа выполнена в КазННТУ им. К.И. Сатпаева.

Магистерская диссертация состоит из 69 страниц, 2 таблиц, 26 рисунков и 103 литературных источников.

АНДАТПА

Жұмыста акрил қышқылы, агар-агар және модификацияланған бентонит саздарының туындылары негізінде гидрогельдердің жаңа полимерсиликатты композиттері синтезделді. Қазақстанның бентонит саздарын активтендіру әдістері туралы жаңа ғылыми білім алынды. Модификацияланған саздар мен органоминаралды полимерсиликатты композициялар рентгенофазалық, ИҚ-Фурье спектроскопиясы мен термогравиметриялық талдаудың әртүрлі физика-химиялық әдістерін қолдана отырып зерттелді. Полимерлік Композиттердің ісіну дәрежесі және Fe³⁺ иондарымен кешенді түзілу зерттелді. Алынған нәтижелерді пайдалануға болады: топырақ құрылымын жақсартатын және өсімдіктердің өсуіне жағымды әсер ететін ылғал ұстайтын және күрделі әсер ететін жаңа гидрогельді органоминаралды композиттерді мақсатты түрде іздеуде. Зерттеу нәтижелері кестелер мен графиктер түрінде ұсынылды.

Диссертациялық жұмыс Қ.И. Сатпаев атындағы ҚазҰТЗУ-да орындалды.

Магистрлік диссертация 69 беттен, 2 кестелерден, 26 суреттерден және 103 әдеби көздерден тұрады.

ABSTRACT

New polymer silicate composite hydrogels based on acrylic acid derivatives, agar-agar and modified bentonite clays have been synthesised in this work. New scientific knowledge on methods of bentonite clay activation in Kazakhstan was obtained. New scientific knowledge on methods of bentonite clays activation in Kazakhstan has been obtained. Modified clays and organomineral polymer silicate compositions have been studied using various physical and chemical methods of analysis X-ray diffraction, FTIR spectroscopy and Differential scanning calorimetry. Swelling ability of polymer composites and complexation with Fe^{3+} ions were investigated. The obtained results can be used for the purposeful search of new hydrogel organomineral composites with water-retaining and complexing effect, improving the soil structure and increasing of the plant growth.

The research results were presented in the form of tables and graphs.

The dissertation work was carried out at KazNRTU named after K.I. Satpayev.

The master's thesis consists of 69 pages, 2 tables, 26 figures and 103 literary sources.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	8
1. Литературный обзор	11
1.1 Полимерные гидрогели на основе производных акриловых кислот	11
1.2 Гидрогели на основе производных акриловых кислот и биополимеров	17
1.3 Композитные материалы, модифицированные глинами	21
2. Экспериментальная часть	30
2.1 Характеристика исходных веществ и растворителей	30
2.2. Модификация бентонитовых глин и синтез композитных гидрогелей	31
2.2.1 Очистка бентонитовой глины по методу Д.П. Сало	31
2.2.2 Ультразвуковая обработка бентонитовой глины	31
2.2.3 Силанизация бентонитовой глины	31
2.2.4 Получение нанокомпозита на основе ГЭА-АА-БГ путем ультразвуковой обработки	32
2.2.5 Получение композитного гидрогеля, включающего ГЭА-АА и активированную ультразвуком глину	32
2.2.6 Приготовление композитных гидрогелей на основе ГЭА-АА-БГС	32
2.2.7 Получение композитных гидрогелей на основе ГЭА-ААм-АА	32
2.2.8 Получение гидрогелей на основе ГЭА-АА	33
2.2.9 Получение комплексов ионов переходных металлов с полимерными гидрогелями	33
2.3 Физико-химические методы исследования	33
3 Результаты и обсуждение	35
3.1 Исследование состава бентонитовой глины по методу Д.П. Сало	35
3.2 Синтез и физико-химическое исследование композитных гидрогелей, активированных ультразвуком на основе ГЭА-АА-БГУ	38
3.3 Силанизация бентонитовых глин	45
3.4 Исследование композитных гидрогелей на основе ГЭА-АА-БГС и ГЭА-ААм-АА	51
3.5 Исследование гидрогелей на основе ГЭА-АА	53
3.6 Кинетика набухания полученных гидрогелей и полимерных композитов в дистиллированной воде	54
3.7 Получение комплексов ионов переходных металлов с полимерными гидрогелями	55
3.8 Исследование влияния гидрогелей на структуру почвы, всхожесть семян и рост растений	56
Заключение	59
Обозначения и сокращения	61
Список использованной литературы	62

ВВЕДЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена синтезу новых композитных полимер-глинистых материалов, установлению физико-химических свойств, установлению закономерностей комплексообразования новых композитных материалов на основе 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА), сополимера акриламида (ААД) с 2-гидроксиэтилакрилатом, агар-агара и бентонитовой глины (БГ) Таганского месторождения Восточно-Казахстанской области с ионообменными характеристиками на основе разнородных по природе, дешевых биосовместимых и легко доступных материалов. В качестве основных физико-химических методов исследования в работе использованы: ИК-Фурье спектроскопия (ИК), термогравиметрический анализ (ТГА), рентгенофазовый анализ (РФА). Применены методы активации бентонитовой глины с целью получения высокодисперсной глинистой системы, состоящей из жидкой дисперсионной среды – воды и твердой дисперсионной фазы – глины с помощью ультразвукового зонда. Второй метод активации бентонитовой глины заключался в обработке бентонитовой глины метакрилоксипропилтриметоксисиланом (МПТМС). Силанизация глины проводилась в растворах с различным соотношением этанол – вода (массовое соотношение этанол–вода 70:30; 10:90).

Актуальность проблемы. Проблема создания полимерсиликатных композитов с заданными свойствами является одной из важнейших задач современной химической промышленности. Перед исследователем стоит задача подбора оптимальных условий для создания композиционных материалов, установление количественных связей состава и структуры материалов с их свойствами, исследование условий комплексообразования. Актуальность работы обусловлена расширением области применения полимерсиликатных композитных материалов на основе производных акриловой кислоты, недостаточной изученностью их структурообразования и влияния условий и методов получения на свойства данных композитов.

Ужесточение требований экологического законодательства РК ставит перед исследователями новые задачи, заключающиеся в необходимости использования местных натуральных, недорогих глинистых материалов. К перспективным материалам можно отнести бентонитовые глины, основным ценным компонентом которых является монтмориллонит. Известно, что кристаллическая решетка монтмориллонита состоит из тонких слоев толщиной 1 нм с октаэдрическим листом глинозема, зажатым между двумя тетраэдрическими листами кремнезема. Слои заряжены отрицательно, и этот заряд уравнивается щелочными катионами, такими как Na^+ , Li^+ или Ca^{2+} , заключенными между алюмосиликатными слоями. Таким образом, бентонитовые глины можно отнести к наполнителям с по крайней мере одним наноразмером. Это позволяет создавать нанокompозитные материалы с улучшенными по сравнению с композитными материалами свойствами. Процесс включения нанонаполнителей в полимерные составы позволяет

получать материалы с улучшенными свойствами, такими как высокая механическая прочность, прочность на сжатие, жесткость, термическая стабильность, улучшенными оптическими и барьерными свойствами, которые не могут быть реализованы в обычных композитных материалах. Они находят свое применение в пищевой промышленности, для создания упаковочных материалов, в биомедицинских устройствах, в автомобильной промышленности и сельском хозяйстве, в энергетике в качестве ионообменных смол и адсорбентов.

Целью работы является синтез и исследование физико-химических и комплексобразующих свойств полимерсиликатных композитов на основе производных акриловой кислоты.

Объекты исследований:

- бентонитовые глины Таганского месторождения (Восточно-Казахстанской области);
- сшитые водонабухающие гидрогели на основе производных акриловой кислоты и их композиты

Основные задачи исследования заключаются в следующем:

- 1) очистка бентонитах глин Таганского месторождения;
- 2) модификация Таганской глины;
- 3) исследование физико-химических свойств;
- 4) получение и изучение свойств композиционных материалов на основе бентонитовых глин и производных акриловой кислоты;
- 5) получение комплексов полимеркомпозитов с ионами переходных металлов.

Научная новизна:

- 1) Впервые получены модифицированные полимеркомпозиты на основе 2-гидроксиакриламида, агар-агара и Таганской глины и изучены их физико-химические характеристики.
- 2) Впервые получены комплексы бентонит-содержащих полиакриловых композиционных материалов с ионами Fe^{3+} .
- 3) Впервые изучено влияние новых полимерсиликатных композитов на структуру почвы и рост растений.

Достоверность полученных результатов. Для исследования полученных композиционных гидрогелей использовались рентгенофлюоресцентный анализ (РФА), ИК-Фурье спектроскопия (ИК), термогравиметрический анализ (ТГА), рентгенофазовый анализ (РФА).

Теоретическая значимость работы заключается в углубленном понимании принципов и методик модификации бентонитовых глин Казахстана, и синтеза новых гидрогелевых продуктов, пригодных для практического применения

Практическая значимость работы: Синтезированные материалы могут быть использованы в качестве агентов для очистки воды от ионов тяжелых металлов, биоразлагаемых влагосорбентов и структурообразователей почв.

Личный вклад автора заключается в непосредственном выполнении экспериментальной части работы, анализе, обобщении и интерпретации полученных экспериментальных данных.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Полимерные гидрогели на основе производных акриловых кислот

Гидрогели – это полимеры с большим количеством поперечных связей, образующих трехмерную сетку. Гидрогели можно классифицировать на основе их механических и структурных особенностей, методов приготовления, физической структуры и чувствительности к воздействиям окружающей среды.

Полимерная сетка может быть образована в результате действия сил физической или химической природы. В первом случае полимерная сетка образуется благодаря действиям сил электростатической природы (ван-дер-ваальсовым силам), водородных связей или в результате спутанности полимерных цепей. Эти методы не требуют добавления сшивающих агентов и, следовательно, не требуют отделения их избытка. Подобные трехмерные структуры обычно не являются постоянными и имеют тенденцию к растворению с течением времени при погружении в растворитель, что является их недостатком. Благодаря простоте процессов, методы физического сшивания гидрогелей становятся все более популярными, особенно в пищевой промышленности и производстве напитков [1].

Полимерные цепи могут быть сшиты в результате химических реакций, что приводит к образованию прочных ковалентных связей [2]. Химически сшитая сеть гораздо более стабильна и не может быть растворена без разрушения полимера. Поэтому химические гели более предпочтительны, чем физические, в большинстве областей применения. Химически сшитые гидрогели могут быть получены с помощью радикальной полимеризации низкомолекулярных веществ с участием бифункциональных сшивающих агентов. Для сшивания акрилатных и метакрилатных мономеров часто используются триметиленпропантриметакрилат и этиленгликольдиметакрилат. Дивинилбензол часто применяется в сочетании со стирольными мономерами. Метилен-бис-акриламид, как правило, используется с акриламидом. Целый ряд характеристик гидрогелей, в том числе и их набухаемость, может регулироваться посредством варьирования количества сшивающего агента в реакционной смеси. За последующие десятилетия при помощи данного метода было получено огромное число разнообразных полимерных гидрогелей. Благодаря способности гидрогелей поглощать и удерживать большие объемы жидкости гидрогели стали предметом исследований не только с позиций раскрытия фундаментальных закономерностей поведения набухших полимерных систем, но и с позиции применения данных материалов в практических целях в ряде областей медицины, сельского хозяйства, химических технологий. Например, в качестве материалов для контактных линз, суперабсорбентов, систем для контролируемого высвобождения белков, биоматериалов, служащих

субстратом и направляющей для выращивания клеток и тканей, систем с контролируемым высвобождением лекарственных препаратов [3-5]. Полимеризация в замороженных растворах, или в присутствии различных порогенов, позволяет получать пористые системы [6].

Свойства конечных гидрогелевых систем, разумеется, могут изменяться также и посредством подбора соответствующего мономера или условий проведения процесса. Так, например, использование в качестве мономера, или одного из сомономеров, метилметакрилата позволяет получать рН-чувствительные [7], и термочувствительные [8] гидрогели, объединенные общим названием – «умные гидрогели». Такие гидрогели способны реагировать на изменения окружающей среды (например, температуру, рН, электрические и магнитные поля, радиацию, ультразвук, механические напряжения, воздействия химических и биологических агентов) [9-10] что приводит к значительному изменению физико-химических свойств (например, увеличению в объеме) и затем возврату к своему первоначальному объему и форме, после того как воздействующий фактор (триггер) окружающей среды будет удален. рН-чувствительные гидрогели обычно содержат слабокислотные функциональные группы, такие как COOH и SO_3H , или слабощелочные функциональные группы, такие как NH_2 [11]. Эти функциональные группы являются высокогидрофильными в ионизированном состоянии и менее гидрофильными в нейтральном состоянии. Их степень ионизации изменяется с изменением рН, что приводит к изменению плотности заряда. При критическом рН (обычно около pK_a), осмотическое давление между внутренней и наружной частью гидрогеля резко изменяется, что приводит к объемному фазовому переходу.

Если в результате реакций полимеризации или поликонденсации удастся получить макромолекулы дифильного строения, содержащие и гидрофильные, и гидрофобные группы, то такие макромолекулы обладают чувствительностью к воздействию температур. Ряд полимеров, содержащих гидроксиэтилакрилатный фрагмент, демонстрируют замечательные в практическом отношении свойства – их водные растворы обладают нижней критической температурой растворения (НКТР) [12]. Они нашли широкое применение в различных системах с обратной связью в биотехнологии и медицине. Чувствительность к изменению температуры позволяет использовать их как готовые сенсоры. В первом случае при нагревании межмолекулярные связи, образованные водородными связями между гидрофильными группами и водой, разрушаются вследствие теплового движения, и смешиваемость макромолекул ухудшается. Усиливаются внутри- и межмакромолекулярные гидрофобные взаимодействия. Вода становится «плохим» растворителем и наблюдаются различные критические явления, например расслоение на две фазы, в случае линейных макромолекул – обогащенную и обедненную полимером. Для сетчатых полимеров наблюдается явление коллапса: вода высвобождается и наблюдается резкое сжатие объема геля в десятки или сотни раз. Этот процесс обратим. При

понижении температуры ниже НКТР восстанавливается взаимодействие водородных связей между гидрофильными группами и водой. Благодаря этому полимер становится растворимым, и макромолекулы образуют развернутую конформацию, и легко набухает из-за гидрофильных взаимодействий несмотря на то, что полимерные цепи сшиты.

Второй тип НКТР встречается в системах, компоненты которой имеют сходство по химическому строению, но размеры их молекул различны. Расслоение в этих системах возникает вследствие большой объемной разницы компонентов системы и растворителя. Термический коэффициент расширения в этом случае отличается на большую величину, поэтому при нагревании возможно значительное расширение растворителя, но это не происходит, так как и растворитель, и полимер существуют в единой системе; поэтому по мере нагревания растворитель переходит в более сжатое состояние и в конечном итоге идет выделение фазы растворителя. Макромолекулы же сближаются, образуя ассоциаты, и система расслаивается.

На величину НКТР влияет соотношение мономеров: с увеличением содержания гидрофильного компонента (ГЭА) увеличивается значение НКТР. Варьируя концентрацию мономера, соотношения сомономеров, температуры облучения и поглощенной дозы, были получены гидрогели с различными характеристиками набухания. Установлено, что увеличении соотношения более гидрофильного этилакрилата критическая температура геля может быть смещена в сторону более высоких температур, а при увеличении концентрации мономера или дозы облучения, получают гели с лучшими механическими характеристиками, хотя и с меньшей степенью набухания.

Содержание в полимере и гидрофильных, и гидрофобных сегментов обуславливает объемные переходы расширения-сжатия. При более низких температурах водородная связь между гидрофильными сегментами и молекулами воды преобладает, что приводит к набуханию или растворению гидрогелей в воде. При повышении температуры усиливаются гидрофобные взаимодействия в соответствующих сегментах, а гидрофильные ослабевают. Это приводит к уменьшению и сморщиванию геля. НКТР может быть изменена путем регулирования соотношения гидрофильных и гидрофобных фрагментов. Один из способов увеличения гидрофобности полимера – сополимеризация с N-изопропилакриламидом, а увеличения гидрофильности – сополимеризация с мономерами акриловой кислоты [13]. рН-чувствительные гидрогели, модифицированные гидрофобными слабыми поликислотами, были получены из акриловой кислоты и n-алкил акрилатов ($n = 8, 12, 18$). В работе О.Е. Филипповой [14] была исследована зависимость степени набухания от длины боковых цепей гидрофобных n-алкилакрилатных групп. Было установлено, что если доля n-алкилакрилата не превышает 10 мол.%, то гидрофобно-модифицированный гель полиакриловой кислоты (ГМ ПАК) в полностью ионизированной форме

демонстрирует развернутую конформацию. Одной из важных характеристик гелей является степень набухания, которая может зависеть от различных факторов, таких как состав, структура и плотность сшивки. Для полностью ионизированных гелей электростатическое отталкивание преобладает над гидрофобной ассоциацией. При низких степенях ионизации гели ГМ ПАК существуют в сколапсированном состоянии, в котором субцепи геля дополнительно сшиты гидрофобными агрегатами н-алкильных боковых групп. В этой очень компактной конформации степень набухания гелей уменьшается по мере увеличения доли гидрофобных агрегатов.

Химически сшитые гели ГМ ПАК были получены радикальной сополимеризацией АК и н-алкилакрилатов в N,N'-диметилформамиде при использовании в качестве инициатора и сшивающего агента 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила и N,N'-метиленбисакриламида [15]. Показано, что структура заряженных гидрогелей ГМ ПАК вызвана микрофазным расслоением с образованием гидрофобных кластеров, состоящих из большого числа гидрофобных агрегатов, в которых сосредоточены все н-алкильные боковые радикалы, и межкластерного пространства, образованного набухшими в воде цепями ПАК, в которых располагаются все заряженные звенья и противоионы. Доказано, что микрофазное расслоение обусловлено введением заряженных групп в гель, т.е. является результатом эффективной конкуренции между гидрофобной ассоциацией боковых углеводородных радикалов и электростатическим отталкиванием заряженных звеньев акриловой кислоты (АК). Авторами было доказано, что характерный период наноструктуры можно обратимо изменять путем небольшого варьирования рН среды, определяющей степень ионизации геля. Полученные гидрогели могут быть использованы для создания прецизионных интеллектуальных миниатюрных устройств нового поколения, например, селективных мембран, катализаторов с регулируемой активностью.

Регулирование гидрофильно-гидрофобного баланса макромолекул может быть осуществлено путем сополимеризации мономеров различной природы, при взаимодействии полимеров с ПАВ, методом привитой сополимеризации, а также в результате полимераналогичных превращений [16].

Гидроксиэтильная группа широко используется при получении водорастворимых полимеров, привитых полимеров и гидрогелей.

Реакции образования привитых сополимеров подразделяют на два основных типа: взаимодействия мономера с полимером и взаимодействие различных типов полимеров или олигомеров (не менее двух) между собой. В первом типе реакций полимер служит инициатором, возбуждающим радикальную или ионную полимеризацию мономера, и обычно образует основную цепь (хребет) получаемого привитого сополимера, а полимеризующийся мономер – боковые (привитые) цепи.

Широкое распространение в качестве мономеров для синтеза гидрогелей для доставки лекарственных препаратов нашли 2-гидроксиэтоксипропилметакрилат, метоксиэтилметакрилат, акриловая кислота, метакриламид и др. Исследователями проведена большая работа по разработке материалов с помощью новых и инновационных технологий, которые решали бы конкретные проблемы доставки лекарственных препаратов. Известно, что колебания pH происходят в нескольких участках тела, таких как желудочно-кишечный тракт, кровеносные сосуды, и они могут обеспечить подходящую основу для pH-чувствительного высвобождения лекарств. pH-чувствительные системы доставки лекарств были нацелены на пероральную контролируемую доставку лекарств, маскировку вкуса горьких лекарств и внутрисосудистое высвобождение лекарств при повышении pH крови при некоторых сердечно-сосудистых заболеваниях [17].

По механизму реакции 2-ГЭА легко вступает в реакции радикальной и ионной (анионной) полимеризации. 2-ГЭА образует гомополимеры и сополимеры. Соплимеры 2-ГЭА можно получить с (мет)акриловой кислотой и ее солями, амидами и сложными эфирами, а также с метакрилатами, акрилонитрилом, эфирами малеиновой кислоты, винилацетатом, винилхлоридом, винилиденхлоридом, стиролом, бутадиеном и др. мономерами. 2-ГЭА может полимеризоваться в блоке (массе), в растворителе. Полимеризация в блоке (массе) проводят в отсутствие растворителя, что является несомненным достоинством, так как благодаря этому не происходит загрязнения полимера примесями, находящимися в растворителе. В работе [18] описан метод полимеризации 2-ГЭА в блоке, в вакууме и в открытой атмосфере. Процесс проводили в присутствии инициатора – перекиси бензоила, в вакуумированных ампулах в течение 5–6 часов при нагревании до 50°C, 60°C, 70°C, а также в присутствии атмосферного кислорода при аналогичных условиях нагрева. Полученные полимеры получились сшитыми, имели высокую молекулярную массу и нерастворялись в большинстве растворителей. Для снижения молекулярной массы и получения растворимых полимеров, 2-ГЭА полимеризовали в растворе по радикальному механизму с переносом атома (РППА), при этом были получены нерастворимые полимеры гидрогелевого типа. Метод РППА – это способ образования связи углерод-углерод с помощью катализатора на основе переходных металлов. В данном случае был выбран комплексный катализатор – «CuX/2L», где X – атом Cl, 2L – лиганд (2,2'-бипиридин). Комплекс обратимо активизирует неактивные полимерные цепи путем переноса концевой группы галогена. Спектральный анализ показал, что исходный мономер полимеризуется через виниловую двойную связь.

Гидрогели вызывают интерес в области очистки сточных вод. Радикальной сополимеризацией 2-гидроксиэтилметакрилата и 2-акриламидо-2-метил-пропансульфоновой кислоты с различными инициаторами и сшивающими реагентами были синтезированы гидрогели для извлечения

ионов тяжелых металлов из сточных вод. Карбоксильные, амидные и сульфоновые группы данных гидрогелей обуславливают способность гелей извлекать ионы Cd(II) , Cu(II) , Pb(II) , Ni(II) и Zn(II) из металлургических растворов [19]. Гидрогели из-за наличия гидрофильных групп, таких как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$ и $-\text{NH}_2$ в их структуре используются для извлечения красителей и токсичных ионов тяжелых металлов из воды [20-21]. Kharlampieva и сотр. получены новые гидрогели, содержащие водородную связь путем сшивания поливинилпирролидона и полиметакриловой кислоты [22]. Полученные таким образом гидрогели используются для контролируемого высвобождения белков.

Новые методы синтеза используются для получения макропористых гидрогелей. Например, нанотемплатный синтез применялся при создании полиакриламидных гидрогелей [23]. Для изменения внутренней пористой микроструктуры гелей в качестве нанотемплатирующего агента для изменения внутренней пористой использовался додецилсульфат натрия. После удаления наношаблона с помощью электрофореза гели были использованы в качестве модифицированной пористой микроструктуры для разделения белков.

Методом молекулярного импринтинга на основе гидрогелей полиакриловой кислоты были получены интергелевые системы, которые могут использоваться в технологиях извлечения лантана из промышленных растворов [24].

Важный класс гидрогелей – это гидрогели с взаимопроникающими сетями. Они состоят из двух переплетенных полимерных сетей без какой-либо химической связи между полимерами. Сеть первого полимера является линейной, в то время как второй полимер имеет сшитая сеть. Линейная сеть первого полимера диффундирует во второй полимер [25]. Гидрогели на основе сополимера акриламида/акриловой кислоты содержащие полиаллиламмоний хлорид, который используется для высвобождения теофиллина является примером взаимопроникающей сети [26].

Широкий спектр практических задач разрешается с применением слабосшитых полимерных гидрогелей: усиление роста растений в сельском хозяйстве [27], влагоудержание в гигиенических целях [2], повышение влагоемкости почв [2] или перенос пестицидов [2]. Водоудерживающая способность гидрогелей обусловлена такими функциональными группами, как гидроксильные ($-\text{OH}$), карбоксильные ($-\text{COOH}$), амидные ($-\text{CONH}-$), первичные амидные ($-\text{CONH}_2$) и сульфоновые ($-\text{SO}_3\text{H}$), находящимися в полимерной сети [29]. В зависимости от привитых боковых групп, pH-чувствительные гидрогели можно классифицировать как анионные или катионные. Анионные гидрогели содержат кислые боковые группы, такие как карбоновые или сульфоновые кислоты. Они набухают при высоких значениях pH, то есть в основных растворах, так как боковые группы ионизируются выше pK_a полимерной сетки. Основные боковые группы катионных гидрогелей, такие как соли аммония, ионизируются ниже pK_a , что

приводит к набуханию в кислых растворах, где pH ниже pK_a полимерной сети, что увеличивает набухание в результате роста сил электростатического отталкивания [30].

Ключевым свойством для повышения влагоемкости является способность к сильному набуханию в воде и водных растворах. Наиболее ярко она проявляется в случае полиэлектролитных гидрогелей, сетка которых способна поглощать и удерживать большое количество воды – до 10 кг на 1 г. полимера. Это связано с тем, что молекулы полимера в водном растворе диссоциируют на ионы. Ионы одного заряда, например положительные, остаются связанными с цепью, а отрицательные (т.е. противоионы) оказываются в свободном состоянии, в растворителе. Звенья полимерной сетки, одноименно заряженные, отталкиваются друг от друга, и потому цепи, исходно свернутые в клубки, сильно вытягиваются. В результате образец геля значительно увеличивается в размерах, т.е. набухает, поглощая растворитель. Низкомолекулярные противоионы также играют значительную роль в набухании. Они, свободно перемещаясь в растворителе внутри геля, приобретают трансляционную энтропию. Заключенные внутри сетки полимерного геля, покинуть ее они не могут, так как это приведет к нарушению электронейтральности. Будучи запертыми внутри, противоионы стараются занять как можно больший объем, чтобы получить существенный выигрыш в энтропии трансляционного движения. В результате создается «распирающее» осмотическое давление, вызывающее значительное набухание геля, подобно тому, как давление газа «надувает» воздушный шар. Итак, сильное набухание полиэлектролитных гелей в воде обусловлено как электростатическим отталкиванием одноименно заряженных звеньев, так и осмотическим давлением противоионов. Если количество заряженных звеньев невелико, гель в основном набухает за счет осмотического давления противоионов [31]. Важной задачей для гидрогелей является исследование и количественное описание закономерностей набухания. Осложняющим фактором в понимании являются влияние прямых электростатических взаимодействий на движущие силы набухания, большой диапазон деформаций цепей сетки, влияние объемных и кулоновских взаимодействий на упругость сетки [2].

1.2 Гидрогели на основе производных акриловых кислот и биополимеров

Природные полимеры, такие как коллаген, желатин, гиалуроновая кислота, фибрин, натрий альгинат, агароза, хитозан, декстран, циклодекстрин и т.д. получены из природных источников. Ожидается, что спрос на природные полимеры будет расти на 7,1% каждый год [2]. С другой стороны, широкое разнообразие синтетических полимеров, способных образовывать гели, представлено на основе широко применяемых в промышленности

мономеров акриламида, производных акриловых кислот, поливинилового спирта. Гидрогели, приготовленные комбинацией синтетических и природных полимеров, сочетают в себе превосходные свойства и тех, и других, более чувствительны к воздействию внешней среды, обладают хорошей биосовместимостью с клетками человеческого тела, безвредностью и биоразлагаемостью. В связи с быстрым развитием тканевой инженерии, стало возможным применение гидрогелей в качестве матрицы для роста клеток и для восстановления и регенерации органов различных тканей.

Исследователи отмечают, что биоразлагаемые природные полимеры широко востребованы для создания гидрогелей для доставки лекарств точно к цели: коллаген используют как носитель для доставки лекарств в глаза; хитозан – в глаза, нос, кожу, почки и мозг [32]. Гуаровая камедь, линейный и биоразлагаемый полисахарид оказался наиболее подходящим для толстой кишки, поскольку ее ферментативная деградация происходит путем гидролитического расщепления гликозидных связей. Полупроницаемые гидрогели на основе альгината используются для инкапсуляции стволовых клеток [33]. D. Gao и соавторы [34] продемонстрировали, что нейтральные и гидрофильные материалы нанометрового размера для доставки лекарств малых форм (небольшие молекулы, белки, РНК, ДНК) на основе коротких цепей полиакриламида (<20 кДа), сшитые гидрофильными биоразлагаемыми агентами (диметакрилат глицерина), демонстрируют способность эффективно избегать поглощения макрофагами. Ранее считалось, что способность по уходу от макрофагов для наночастиц характерна только для гидрофобных материалов.

В работе, проведенная Jabeen и др. [35], исследовано влияние изменения pH на способность к загрузке и высвобождению ибупрофена, помещенного в гидрогель, содержащий альгинат натрия, полиэтиленоксида и акриловую кислоту. Гидрогели синтезировались при трех значениях pH: 1, 7 и 12. Было обнаружено, что гидрогели, приготовленные при нейтральном pH, показали более высокую скорость высвобождения и большую обменную емкость, чем гидрогели, приготовленные при pH 1 и 12.

На основе хитозана и поли(метакриловой кислоты) были синтезированы чувствительные гидрогели методом свободнорадикальной сополимеризации в водной среде при 70°C [36]. Гели продемонстрировали высокую стабильность и диспергированность в подкисленной воде. Они не осаждались в течение 3 месяцев при комнатной температуре и pH 4,5. По мнению авторов, высокая стабильность гелей обусловлена гидрофильной природой хитозана в кислых условиях.

Взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) гидрогелей синтезированы на основе полиакриламида и хитозана методом свободно радикальной сополимеризации в водных средах при $t=22^{\circ}\text{C}$, в течение 12 часов [55]. Установлено, что с увеличением доли сшивающих агентов в смеси мономеров снижается степень превращения, молекулярное соотношение метилен-бис-акриламида: акриламид в данной работе [37]

варьировалось в следующих пропорциях: 1:80; 1 :60 ; 1:40; 1:20. Изначальная концентрация мономера в эксперименте составляла 5 мас.%. Окислительно-восстановительным инициатором выступала система персульфата аммония –N,N,N,N-тетраметилэтилендиамина, концентрация которого во всех сериях эксперимента оставалась постоянной. Была исследована набухаемость ВПС в воде. Показано, что при меньшей плотности сшивания, сеть имеет больший гидродинамический свободный объем, чтобы вместить больше молекул растворителя, тем самым увеличивая набухание матрицы. Исследована сорбционная способность гидрогеле по отношению к катионному красителю метиленовому синему и анионному красителю голубому.

Дифильные блок- и привитые сополимеры, имеющие гидрофильные и гидрофобные блоки, обладают способностью к самосборке в воде с формированием организованных структур, таких как полимерные мицеллы и гидрогели, за счет агрегации гидрофобных сегментов. Такие амфифильные сополимеры находят многочисленные применения в качестве эмульгаторов, диспергаторов, пенообразователей, загустителей. Возможно образование различной архитектуры сополимеров: случайные, блок, прививка, звезда, мультиблок и т.д. Эти полимеры могут заменять низкомолекулярные поверхностно-активные вещества или расширить сферу применения ПАВ для решения проблем стабилизации гетерофаз, например, в эмульсии, при стабилизации пигментов или при составлении косметических рецептов лекарственных препаратов [38]. Блок-сополимеры могут состоять из основной цепи водорастворимого полимера, например, природного белка или полисахарида, к которой присоединены боковые гидрофобные блоки, или гидрофобные цепи, содержащие водосовместимые прививки. Например, были получены гидрогели, чувствительные к изменению внешних условий посредством прививки полиакриловой кислоты [39] и поли-(N-изопропилакриламида) (ПИПАМ) к матрице из хитозана. Помимо хитозана ПИПАМ прививали и карбоксиметилцеллюлозе [40] . В этом случае удалось получить гидрогель, изменяющий свою набухаемость при температуре порядка 38 °С. В химическом методе прививочная сополимеризация различных акриловых виниловых мономеров на основу проводилась с использованием различных радикальных инициаторов, таких как, нитрат цериевого аммония [41], персульфат калия (ПСК) [42] . В качестве природного полимера в ряде работ использовалась камедь гхати, к которой прививался акриламид , сополимер акриламида и акриловой кислоты, акриловая кислота [43]. Н. Mittal и др. была исследована биоразлагаемость гидрогеля на основе камеди гхати и акриловой кислоты бактериями сенной палочки (*Bacillus subtilis*). Дegrадация полимера была подтверждена потерей веса на 23,2% и 27%, соответственно, через 60 дней. Привитый полимер был использован для удаления Pb(II) и Cu(II) из водного раствора. Было установлено, что максимальная адсорбционная емкость составляет 84,74 мг/г для Cu(II) и 310,55 мг/г для Pb(II).

Гидрогели востребованы в технологиях разделения в качестве адсорбента благодаря таким свойствам, как пористость и высокая способность к набуханию. Широко известной методикой получения макропористых адсорбентов является синтез в присутствии порообразователей [44], получения пор методом выщелачивания, лиофилизацией набухшего в воде гидрогеля [45], а также в результате замораживания при получении криогелей [46]. Так, для улучшения адсорбционной способности в отношении шестивалентного хрома [Cr(VI)] были изготовлены макропористые гидрогели на основе N, N'-диметиламиноэтилметакрилат путем свободнорадикальной сополимеризации в смеси этанол/вода [47]. В качестве сшивающего агента был использован N,N'-метиленбисакриламид. В качестве порообразователя применен раствор Na_2SO_4 . Установлено, что объем пор становился больше с увеличением концентрации Na_2SO_4 . Авторы предположили, что образование пор обусловлено тем что, присутствие порообразователя в реакционной среде происходит скручивание полимерных цепей поли -N,N'-диметиламиноэтилметакрилата, что вызывает фазовое разделение раствора полимера. Образование крупных пор вызвано появлением кристаллов Na_2SO_4 во время процесса охлаждения. Было показано, что количество адсорбированного Cr^{6+} было значительно увеличено путем введения дополнительных пор. Скорость адсорбции Cr(VI) на макропористом адсорбенте увеличилась в 10 раз, а количество адсорбции увеличилось до 143 мг/г.

Е. Dragan были синтезированы новые макропористые гели в несколько этапов. Первый этап заключался в формировании полимерной сетки путем криополимеризации натриевой соли метакриловой кислоты, при -18°C с использованием в качестве сомономеров либо акриламида, либо гидроксиэтилметакрилата. На втором этапе полученная полимерная сетка, в сухом погружалась в смесь раствора хитозана с диглицидиловым эфиром полиэтиленгликоля. Полученные макропористые гидрогелевые композиты с взаимопроникающей полимерной сетью [48] использовались в качестве модельного соединения для контроля загрузки и высвобождения лизоцима.

Адсорбция композитами с взаимопроникающей полимерной сетью на основе полиакриламида и аниономодифицированного картофельного крахмала представляется чрезвычайно эффективным процессом для удаления ионов Cu^{2+} из водных систем [49]. Максимальная теоретическая сорбционная емкость по иону Cu^{2+} составила 40,72 мг/г композита. Криогели, синтезированные на основе 3-(акриламидопропил)триметиламмоний хлорида) были использованы в качестве суперпористой полимерной сети для удаления токсичных арсенат-анионов из водной среды [50]. Установлено, что набухание криогелей в воде протекает в течение 7 сек, что является благоприятным для быстрой адсорбции AsO_4 . Адсорбция AsO_4 макропористыми криогелями осуществлялась в течение 30 мин, тогда как непористые гели на основе 3-(акриламидопропил)триметиламмоний хлорида)

сорбировали AsO_4^- в течение 12 ч. Максимальная адсорбционная способность макропористых криогелей составила около 120 (мг/г) AsO_4^- .

1.3 Композитные материалы, модифицированные глинами

Композитные материалы использовались людьми более ранних цивилизаций на протяжении многих веков. Одним из лучших примеров является приготовление кирпича для строительства зданий с использованием соломы и грязи. Композитные материалы – это наиболее адаптируемые инженерные материалы, представляющие собой идеальное сочетание двух различных составляющих: армирующих натуральных/синтетических волокон полимерной матрицы, обладающей идеальными физическими или химическими свойствами каждого компонента [51]. В зависимости от сферы применения композита в качестве матрицы используются различные полимеры. Матрица удерживает и передает нагрузку на армированные материалы (от органических до неорганических) в полимерных композитах [52].

Возрастающие требования в экологическом законодательстве увеличивают необходимость использования натуральных, недорогих глинистых материалов. К таким материалам можно отнести наноглины-наполнители с по крайней мере одним наноразмером. Наиболее перспективные наноглины, используемые для модификации полимеров и натуральных волокон, являются монтмориллонит (ММТ), органоглина, сапонит и галлуазит. Установлено, что кристаллическая решетка монтмориллонита состоит из тонких слоев толщиной 1 нм с октаэдрическим листом глинозема, зажатым между двумя тетраэдрическими листами кремнезема. Слои заряжены отрицательно, и этот заряд уравнивается щелочными катионами, такими как Na^+ , Li^+ или Ca^{2+} , в галерейном пространстве между алюмосиликатными слоями. Глина Na-монтмориллонит (Na-ММТ) является гидрофильной с высокой площадью поверхности и смешивается с гидрофильными полимерами, такими как крахмал [53-54].

В исследовании [53] проведена гибридизация наноглины с натуральным волокном, в результате жесткость и гибкость волокна была повышена за одну технологическую операцию. Нанокompозитные материалы на основе гибридных глин /натуральных волокон нашли применение в пищевой промышленности, для создания упаковочных материалов, биомедицинских устройств, в автомобильной промышленности и других потребительских целях. Такие материалы проявляют лучшие тепловые, физические, механические, оптические и барьерные свойства. Под термином «гибридизация» в данном контексте подразумевается процесс включения двух армирующих элементов (либо синтетических волокон/нанонаполнителей/натуральных/ или металлических волокон) в одну фазу полимерной матрицы или включение одиночных армирующих

элементов в полимерные смеси с целью получения лучших свойств, таких как (высокая механическая прочность, прочность на сжатие, жесткость, термическая стабильность и пониженное водопоглощение), которые не могут быть реализованы в обычных композитных материалах [55]. Прочностные свойства гибридного композита, состоящего из одиночных включений волокна определяются исключительно длиной отдельных волокон, ориентацией волокон и их содержанием, степенью переплетения волокон, расположением волокон и связью волокна с матрицей.

В исследованиях В.Корд показано, что механические и тепловые свойства композитов на основе матрицы из полиэтилена высокой плотности в комбинации с рисовой шелухой улучшаются при добавлении небольшого количества наноглины [56]. Кроме улучшения механических, тепловых, электрических, барьерных свойств, включение наночастиц вызывают значительное снижение воспламеняемости, а также сохраняют прозрачность полимерной матрицы [57]. Например, были значительно улучшены функциональные свойства, как модуль упругости, повышенную прочность на разрыв, термическая стабильность, снижение газопроницаемости, воспламеняемости [58] и водопоглощения [59], а также повышенная биоразлагаемость полимеров [60] при введении наноглины в композит по сравнению с ненаполненными полимерами или обычными композитами. Alexandre [61] обнаружил, что очень низкая загрузка глины, обычно 5 мас. % или ниже, увеличивает модуль упругости, прочность и термостойкость, а также снижает газопроницаемость и воспламеняемость нанокомпозитов. Парк и сотр. [62] Обнаружили, что включение наноглины привело к получению материала с более высокой прочностью на растяжение, снижением пропускания водяных паров, и улучшенной термической стабильностью. Сообщалось также, что наноглины повышают механическую прочность биополимеров, и это связано с сильным межфазным взаимодействием между полимерной матрицей и глиной, которое изменяет морфологию полимерной матрицы [63]. Liu и сотр. отметили, что механическая прочность в пленках крахмал-наноклей увеличивается при очень низкой загрузке ММТ (1-10%). Также наблюдается увеличение термических, электрических и барьерных свойств нанокомпозитов. Включение наночастицы может вносить и негативный вклад. Например, гибридизация нанонаполнителя с натуральным волокном курауа в матрице, приводит к увеличению механических свойств, но ведет также к снижению водопоглощающих свойств.

Глинистые минералы относятся к группе силикатов с псевдогексагональным расположением оснований кремнекислородных тетраэдров, соединенных с алюмокислородными октаэдрами. Основной структурной единицей глин является кремнекислородный тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$, образующий с помощью ковалентных связей более сложные комплексные анионы в виде линейных, плоскостных или объемных структур. Более слабыми ионными силами эти структуры скрепляются со слоями

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$, компенсирующими отрицательный заряд комплексного аниона. Отдельные пакеты или волокна связываются еще более слабыми молекулярными силами. В пресноводных бассейнах на глинистых частицах осаждались преимущественно катионы щелочно-земельных металлов – Ca^{2+} , Mg^{2+} (кальциевый монтмориллонит или бентонит). Двухвалентные катионы обеспечивают более сильное притяжение между пакетами по сравнению с одновалентными, в связи с чем кальциевый бентонит хуже диспергируется и набухает, чем Na-бентонит. Располагающиеся в межпакетном пространстве катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , в водном растворе способны к эквивалентному обратимому обмену с другими находящимися в растворе катионами, поэтому их называют обменными. Ионообменные свойства монтмориллонита успешно используются на практике. Например, наполнители на основе монтмориллонита и монтмориллонита с гидроксиапатитовым слоем с реминерализующим потенциалом (способностью обменивать ионы Ca^{2+} в естественную среду полости рта) используются для создания композитных материалов, применяемых в качестве пломб в стоматологии. Методика заключалась в обработке ММТ CaCl_2 с целью насыщения ММТ ионами Ca^{2+} для получения наполнителя «Ca-ММТ». Наполнитель «ГА-ММТ» был получен минерализацией поверхности ММТ гидроксиапатитом. Оба полученных наполнителя были силанизированы с помощью 3-метакрилоксипропилметоксисилан (МПТМС) по методике, описанной [64] для получения сшитых полимеров в раствор этилового спирта/дистиллированной воды в объемном соотношении, равном 9:1 в присутствии 3М уксусной кислоты был добавлен МПТМС для получения раствора с концентрацией равной 10%. Для гидролиза МПТМС раствор перемешивался в течение 60 мин при 300 об/мин. По истечении этого времени раствор переливали в две отдельные колбы. В первую колбу добавляли «Ca-ММТ», а во вторую – «ГА-ММТ». Соотношение наполнителя и МПТМС составляло 1:0,5 (по массе). Силанизация проводилась в течение 24 ч при непрерывном перемешивании (350 об/мин). Установлено, что сшивка происходит за счет гидроксильных групп МПТМС и силоксановых групп метакрилоксипропилтриметоксисилана. Обменная способность по ионам Ca^{2+} анализировалась методом масс-спектрометрией с индукционно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Как сообщают некоторые авторы, получение однородной дисперсии нанонаполнителя в полимерной матрице является ключевым этапом для получения интеркаллированных структур Turri, Alborghetti и Levi [65] сообщили, что для получения настоящего нанокompозита необходимо сначала добиться хорошего расслаивания глины в полимерной матрице. Расслоение глины приводит к образованию однородной дисперсии, состоящей из отдельных пластинок нанометрового размера. Существует несколько методик приготовления таких материалов. Для всех методик

обязательно применение двух этапов: смешивание и обработка, которые часто происходят одновременно.

Для улучшения дисперсности глины ее можно модифицировать органическими поверхностно-активными веществами, которые обычно представляют собой четвертичные аммониевые соли длинных цепей жирных кислот. Эти ПАВ снижают поверхностное натяжение алюмосиликатных частиц, что, в свою очередь, уменьшает эндотермическую энтальпию смешивания. Поэтому многие органофильные наноглины или органоглины уже изучены, а некоторые из них уже продаются в промышленных масштабах. До настоящего времени алкиламмониевые соли использовались для интеркалирования монтмориллонитов. В 1994 году Vaia и сотр. [66] модифицировали натриевый монтмориллонит и литиевый фторгекторит с помощью диоктадецилдиметиламмония бромида методом катионного обмена и тщательно изучили межслойную структуру. В других работах, методом катионного обмена монтмориллонит был интеркалирован с алкилбензилдиметиламмоний хлоридами, симметричными катионами тетраалкил аммония [67]. В 1995 году Breakwell и сотр. [68] модифицировали вайомингский бентонит с использованием дегидрогенизированного талового диметилхлорида аммония в «сухом» процессе (реакция в твердом состоянии) и реакцией катионного обмена. Несколько алкиламмониевых солей, таких как октадецилхлорид аммония, метил-, пропил-, бутил- и додецилхлорид аммония, соли тетраалкил аммония (додецил триметил аммоний бромид, октадецил триметил бромид аммония) были использованы для интеркалирования монтмориллонита [69].

Lee, Chen и Hanna писали приготовление экструдированных пенопластов на основе крахмала маниоки, поли(молочной кислоты) (ПМК) и четырех различных органоглины (Cloisite®10A, Cloisite 25A, Cloisite 93A и Cloisite 15A). Авторы сообщили, что первые пики рентгеновской дифракции для всех четырех нанокompозитных пенопластов были смещены к более низким углам по сравнению с исходными органоглинами, что указывает на интеркаляцию полимера крахмала/ПЛА в слои органоглины.

Matsuda et al. разработали биоразлагаемые лотки на основе крахмала маниоки и двух различных органоглин (Cloisite 10A и 30B) с использованием процесса выпечки и исследовали влияние этих компонентов на микроструктурные, физико-химические и механические свойства лотков. Все составы привели к получению лотков хорошей формы, похожих на полистироловые, с плотностью от 0,2809 до 0,3075 г/см³. Коммерческий модифицированный монтмориллонит "Cloisite 30B" (C30B), поставляемый Southern Clay Products Inc., был использован в качестве нанонаполнителя. Это природный монтмориллонит модифицированный метиловым, таловым, бис-2-гидроксиэтиловым, четвертичным аммонием [53].

Методы переработки для получения нанокompозита обычно такие же, как и для чистых полимеров: ручная укладка и напыление экструзия; компрессионное формование; литье под давлением; литье под давлением,

холодное прессование; компрессионное впрыскивание и др. [53]. Однако при работе особое внимание следует уделять температуре переработки. Выбор матрицы зависит от нескольких параметров, таких как область применения, совместимость компонентов, технологический процесс и стоимость.

При введении наночастиц часто используются высокие энергии. Так, наночастицы серебра были введены в структуру ММТ, используя γ -облучение [71].

В целом, нанокомпозиты полимер/слоистый силикат бывают трех различных типов, а именно:

1) интеркалированные нанокомпозиты, для которых вставка полимерных цепей в слоистую силикатную структуру происходит регулярным образом, с повторяющимся расстоянием в несколько нанометров, независимо от соотношения полимера и глины;

2) флокулированные нанокомпозиты, для которых интеркалированные и уложенные силикатные слои в некоторой степени флокулировались благодаря гидроксильным краевым взаимодействиям силикатных слоев;

3) эксфолиированные нанокомпозиты, для которых отдельные силикатные слои полностью разделены и беспорядочно диспергированы в непрерывной полимерной матрице [72].

В отличие от тактоидной структуры, преобладающей в обычных композитах, в которых полимер и тактоиды глины остаются несмешиваемыми, что приводит к агломерации глины в матрице и плохим макроскопическим свойствам материала [73].

Образование эксфолиированных или интеркалированных нанокомпозитов, в значительной степени зависит от характеристик полимерной матрицы и органических модификаторов. Эти характеристики включают природу полимера, а также тип, плотность упаковки и размер органических модификаторов на неорганической матрице [53].

Эксфолиированные полимерно-глиняные нанокомпозитные мембраны являются особенно предпочтительными, так как они обладают хорошими макроскопическими свойствами, в основном из-за межфазной площади глинистых частиц [74]. Тем не менее, полная эксфолиация глинистой структуры труднодостижима, и большинство полимерно-глинистых нанокомпозитных мембран демонстрируют области, где частично интеркалированные и эксфолиированные структуры сосуществуют. Степень эксфолиации зависит от многих факторов, таких как химическая обработка поверхности глинистых частиц и условий обработки. Действительно, поверхность неорганической глины часто модифицируется органической обработкой, чтобы улучшить сродство глины к полимерной матрице, и выбор органической обработки, как известно, влияет на степень дисперсности глины.

Для использования в качестве пленок или защитных покрытий, помещенных между пищевыми компонентами для обеспечения барьера для

массопереноса используются нанокompозитные материалы, разрешенные к применению в пищевой промышленности, они известны как съедобные пленки и покрытия [75]. Они существенно различаются по способу образования и применению в продукты питания. Съедобные покрытия наносятся и формируются непосредственно на пищевой продукт либо путем добавления жидкого пленкообразующего раствора, либо расплавленными составами. Они могут наноситься кисточкой, распылением, окунанием или флюидизацией. Другими словами, съедобные покрытия составляют неотъемлемую часть пищевого продукта и, следовательно, не должны влиять на сенсорные характеристики продукта. Они формируются путем литья или с помощью традиционных технологии переработки пластмасс, такие как экструзия.

Debiagi и Mali изготовили интеркалированные нанокompозитные пены на основе крахмала маниоки, поливинилового спирта (ПВС) и монтмориллонита натрия (Na-MMT).

В работе был описан способ получения нановолокон на основе хитозана, интеркалированного в монтмориллонит, модифицированный поли(виниловым спиртом). Полученное нановолокно было использовано в качестве элемента ствольных клеток пульпы зуба [77].

Нанокompозитные материалы на основе глин (монтмориллонит, синтетический гекторит и фторгекторит) и полиметилметакрилата были приготовлены методом гетерокоагуляции. Сначала методом эмульсионной полимеризации была получена эмульсия поли(метилметакрилата) (ПММА), которая затем смешивалась с водной суспензией глины [78]. Для того чтобы получить эксфолированные структуры, при приготовлении нанокompозитных материалов на основе ПММА-глины используются разнообразные методы, включающие смешивание растворов [79], интеркаляция в расплаве [80], полимеризацию *in situ*. Метод интеркаляции расплава имеет много преимуществ перед полимеризацией *in situ* или методом эксфолиации. Во-первых, он является экологически приемлемым благодаря отсутствию органических растворителей. Во-вторых, он совместим с текущими промышленными процессами, такими как экструзия и литье под давлением. Наконец, можно модифицировать структуру нанокompозита, играя с условиями смешивания расплава [81].

Были получены биоразлагаемые нанокompозитные пленки на основе картофельного крахмала и) и очищенной глины (монтмориллонит) с катионообменной емкостью 128 мэкв/100 г от компании Laviosa (Ливорно) - Италия. В качестве наполнителя также использовались биоразлагаемым полиэфиром (Ecoflex SBX 7000 от BASF, Германия). Пленки были изготовлены методом литья по технологии BIOP - Biopolymer Technologies AG, Дрезден - Германия, используя процесс грануляции, полученного с помощью двухшнекового экструдера. Метод сканирующей электронной микроскопии показал, что в исследованных образцах образуется однородная дисперсия, за исключением образца, содержащего полиэфирную фазу.

Добавление полиэфиров, по-видимому, отрицательно влияет на прочностные характеристики глинистых частиц [53]. Улучшение термостойкости нанокompозитных пленок на основе крахмала и монтмориллонита было установлено с помощью термогравиметрического анализа. Тогда как водопоглотительная способность композитов уменьшалась при добавлении монтмориллонита к крахмалу. С одной стороны, нативный крахмал был диспергирован в дистиллированной воде с 30 весовыми процентами глицерина. Суспензия нагревалась до 70°C в течение 15 минут при непрерывном перемешивании для желатинизации гранул картофельного крахмала. Затем монтмориллонит (ММТ) был диспергирован в дистиллированной воде в процессе воздействия ультразвуком в течение 10 мин при комнатной температуре. Дисперсия глины была добавлена в водную дисперсию крахмала и смесь продолжала подвергаться ультразвуковому влиянию в течение еще 30 мин при комнатной температуре. Затем пленки получали, заливая горячую суспензию в прямоугольные формы и выпаривания в печи при 45°C до достижения постоянного веса. Соотношение крахмал/глина составляло 100:0, 98:2, 97:3 и 95:5 мас./мас., по отношению к сухому крахмалу. Термогравиметрический анализ показал, что глина действует как тепловой барьер, повышая общую термическую стабильность системы полимер-глина. Композиты показали более высокий гидрофильный характер по сравнению с крахмалом из-за высокой полярности добавленного ММТ [82]. В случае литья, пленки толщиной 0,11 мм с содержанием глины 5 мас.% были получены с использованием двух растворителей (дихлорметан и 50% (v/v) смесь дихлорметана и диметилформамид). Продолжительность ультразвукового влияния составляла 5, 10, 15 и 20 мин) для получения материалов с наилучшими механическими характеристиками [83].

Органическая глина, на самом деле, значительно повышает совместимость между полимером и наполнителем. Поверхность слоев силиката становится доступной для полимерных цепей, и интеркаляция или эксфолирование частиц наполнителя может произойти во время смешивания наполнителя с полимером. Как правило, интеркаляция полимерных цепей в неорганические слои осуществляется с использованием одного из следующих двух подходов: введение подходящих мономеров в слои и последующая полимеризация или прямое введение полимерных цепей в слои из раствора или расплава [84]. В первом подходе, который также называют "in situ polymerization", нанонаполнитель набухает в жидком мономере, таким образом, чтобы образование полимера происходило между интеркалированными листами. Полимеризация может быть инициирована теплом или излучением, диффузией подходящего инициатора, или органическим инициатором или катализатором, закрепленным посредством катионного обмена внутри прослойки мономера до этапа набухания [53]

При втором подходе слоистый неорганический материал смешивается с полимерной матрицей либо в расплавленном состоянии, либо в растворителе,

в котором полимер растворим. Необходимым условием является совместимость поверхности слоев глины с выбранным полимером.

Фосфониевые монтмориллониты (P-MMTs) были приготовлены путем интеркалирования додецилтрибутилфосфониевой соли в натриевый монтмориллонит (Na-MMT) методом ионного обмена. Микроструктура и антибактериальная активность фосфониевых монтмориллонитов были изучены с помощью ИК-Фурье - спектроскопии, термо-гравиметрического анализа, рентгеновской дифракции (XRD) и др.[85]. Фосфониевые монтмориллониты демонстрируют отличную термическую стабильность с температура начала разложения выше 300°C. Базальное расстояние фосфониевых монтмориллонитов увеличено по сравнению с натриевым монтмориллонитом. Фосфониевые монтмориллониты показывают хорошую антибактериальную активность против *E.coli* и *S.aureus*.

В зависимости от разных соотношений глины (от 0-5 %) в композите на основе полиамида и монтмориллонита были получены композитные материалы различной структуры: частично интеркалированная структура и частично эксфолиированная структура, характеризующаяся. Характерно то, что с увеличением скорости вращения во время обработки были получены композиты с высоким уровнем эксфолиации. Для обеих структур проницаемость воды и диффузия уменьшались с увеличением содержания глины вплоть до 2,5%. Однако с увеличением содержания объемной фракции монтмориллонита до 2,5% для частично интеркалированных нанокompозитов и 4% для частично эксфолиированных структур проницаемость больше не уменьшается, а увеличивается. В наибольшей степени этот эффект был выражен для частично интеркалированной структуры

В работе Н. Liu и сотр.[86] было показано влияние содержания пластификатор глицерина на интеркаляцию крахмала, содержащего 75% амилозы в ММТ. Результаты рентгеновской дифракции показали, что при введении пластификатора глицерина в крахмал увеличивает базальное расстояние в ММТ, что указывает на то, что цепи глицерина и амилозы интеркалировали в слой ММТ. Максимальное увеличение базального расстояния в композите достигается при введении 15% глицерина. Измерение, проведенное при помощи дифференциальной сканирующей колориметрии показали, что температура стеклования (T_g) снижалась с увеличением содержания глицерина.

Активно развивается область, касающаяся создания бионанокompозитных материалов, в которых наночастицы интегрированы с биомолекулами (ферментами, антителами и т.д.). Результатом их сочетания являются новые гибридные наноматериалы с синергетическими свойствами и функциями. «Биополимеры (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды) играют важнейшую роль в ферментативном катализе, биосорбции, биогидрометаллургии, геобиотехнологии и т.д.» [87]. Эти материалы находят применения в биомедицине и фармацевтике в связи с их биосовместимостью, гемосовместимостью, биоразлагаемостью,

способностью воспроизводить клеточное микроокружение. Известно, что кристаллическая решетка монтмориллонита состоит из тонких слоев толщиной 1 нм с октаэдрическим листом глинозема, зажатым между двумя тетраэдрическими листами кремнезема [88].

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика исходных веществ и растворителей

2-Гидроксиэтилакрилат (ГЭА) производства фирмы «SigmaAldrich» (США) (96%) очищали двухкратной вакуумной перегонкой в токе аргона. Химическая формула - $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, мол. масса 116,12; $\rho = 1,011$ г /мл при 25°C.

Акриламид (ААд) производства фирмы «SigmaAldrich» (США) (98%) использовали без дополнительной очистки. Химическая формула: $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$, мол. масса 71,08, $\rho=1,122$ г/см³ при 25°C, растворимость в воде – 2,5 г/10 мл.

Агар-агар (АА) производства фирмы Algas Marinas S.A. Algamar (Чили). Химическая формула $(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_9)_n$, т.пл. = 81,8°C.

Окислительно-восстановительная система:

Персульфат натрия производства фирмы «SigmaAldrich» (США) (99%) использовался без дополнительной очистки. Химическая формула - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, мол. масса 238,13; $\rho = 2,4$ г/см³, растворим в воде (70,4 г/л при 20°C).

Персульфат калия производства фирмы Amresco (99%) использовался без дополнительной очистки. Химическая формула - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, мол. масса 270,32 г/моль, $\rho = 2,477$ г/см³, растворим в холодной воде.

N,N'-метиленабисакриламид производства фирмы «SigmaAldrich» (США) (не менее 99%) использовали без дополнительной очистки. Химическая формула – $(\text{CH}_2\text{CHCONH})_2\text{CH}_2$, мол. масса 154,17; т.пл. >300 °C, растворим в воде (20 г/л при 20 С).

Бентонитовая глина Таганского месторождения Восточно-Казахстанской области немодифицированная (Na-форма) (БГ), производитель ТОО «Алтайские Минералы», ГОСТ 25795-83. Очистку бентонитовых глин от примеси проводили по методике Д.П. Сало.

Метакрилоксипропилтриметоксисилан (МПТМС) (Dynasylan (МЕМО), Evonik (Германия), Химическая формула – $\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ($\rho=1,04$ г/см³ при 20°C; т.кип.=255°C, вязкость 2,7 сСт) использовался без дополнительной очистки.

Этиловый спирт (90%), (Фармация), т.кип. 78,39°C., использовался без дополнительной очистки.

Вода деионизированная, чистота - 99,99999991% (Завод специальных жидкостей и масел), уксусная кислота (ч.д.а) (ГОСТ 61-75).

2.2 Модификация бентонитовых глин и синтез композитных гидрогелей

2.2.1 Очистка бентонитовой глины по методике Д.П.Сало

Процесс очистки бентонитовой глины проводили путем отмучивания глины, по методике Д.П. Сало [89, стр. 118]: готовили 10%-ную суспензию глины в воде, тщательно перемешивали деревянной лопаткой до исчезновения комков. Взмученную суспензию оставляли на 2,5–3,0 мин. и затем взвешенную часть декантировали (сифонированием). Трубку погружали в суспензию не глубже 0,5–1 см и отбирали таким образом тонкие фракции. К осадку прибавляли еще воды и, тщательно перемешав, оставляли на 2,0–2,5 мин, тонкую взвесь декантировали, и так до тех пор, пока вода над осадком не осветлится в течение 1,0–1,5 мин. Аналогично проводили второе и третье отмучивание. Установлено, что только после трехкратного отмучивания достигается полное освобождение глинистого материала от примесей грубых частиц и песка. Выделение глины из раствора суспензии проводили методом центрифугирования. Сушили глину в вакуумном шкафу при 40°C.

2.2.2 Ультразвуковая обработка бентонитовой глины

Ультразвуковая обработка 5% бентонитовой глинистой суспензии происходила в микроволновой печи NuWaw (NuTech) (Индия) при помощи погружного ультразвукового зонда. Продолжительность активации составила 8,5 мин при частоте 24 кГц и напряжении 130 Вт.

2.2.3 Силанизация бентонитовой глины

2,5 г МПТМС растворили в 150 г смеси этанола и деионизированной воды, взятых в соотношениях:

- 1) 70:30
- 2) 90:10, (мас./мас.) соответственно.

рН раствора регулировали с помощью уксусной кислоты.

Полученные смеси оставляли на 1 ч для осуществления предварительного гидролиза. Затем в каждый из растворов, содержащих МПТМС было добавлено по 10 г бентонитовой глины. Полученную смесь встряхивали в течение 6 ч в орбитальном шейкере SK-0330-PRO при скорости 250 об/мин. Силанизированную таким образом глину отделили центрифугированием. Для удаления непрореагировавшего силана образцы глины несколько раз промывали этанолом и центрифугировали. Полученные образцы глины были высушены в вакууме при 50°C до постоянного веса и измельчены.

2.2.4 Получение нанокомпозита на основе ГЭА-АА-БГ путем ультразвуковой обработки

Смешали 5 г бентонитовой глины и 100 мл дистиллированной воды. К полученной суспензии добавили 5 г агар-агара (А-А). Суспензия перемешивалась на магнитной мешалке при 300 об/мин, в течение 20 мин при 55°C. К полученному смеси прилили 10 мл 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) и 0,16 г сшивающего агента N,N'-метиленабисакриламида. Полученную суспензию помещали в реактор с ультразвуковым зондом. Условия ультразвуковой активации: продолжительность процесса: 50 мин (5 мин – активация, 5 мин –остановка (всего 5 циклов), температура не превышала 40 С, частота 24 кГц, напряжение 130 Вт.

2.2.5 Получение композитного гидрогеля, включающего ГЭА-АА и активированную ультразвуком глину

К активированной ультразвуком водной суспензии, содержащей ГЭА-АА-БГ добавляли 0,06 мас.% персульфата натрия и 0,07 мас.% персульфата калия соответственно. Полученную смесь поместили в чашки Петри и поместили в вакуумный шкаф. Реакцию проводили в течение 20, 40, 60, 80 мин при 50°C. Полученный гель оставляли в этиловом спирте в течение 2 ч. Затем многократно промыли большим количеством дистиллированной воды до постоянных значений рН для очистки от непрореагировавших реагентов. Затем гель нарезали скальпелем на тонкие полоски. Высушили при комнатной температуре до постоянной массы.

2.2.6 Приготовление композитных гидрогелей на основе ГЭА-АА-БГС

Смешали 5 г БГС и 100 мл дистиллированной воды. К полученной суспензии добавили 5 г агар-агара. Суспензия перемешивалась на магнитной мешалке со скоростью 500 об/мин, в течение 20 мин при 55°C. Затем к полученному раствору приливали 10 мл 2-гидроксиэтилакрилата. Суспензию нагрели до 60°C и добавляли 1,09 мас.% сшивающего агента МБА, 0,06 мас.% персульфата натрия и 0,07 мас.% персульфата калия. После этого суспензию разлили в чашки Петри и поместили в вакуумный шкаф. Реакцию проводили в течение 60 мин при 50°C. Полученный гидрогель оставили в этиловом спирте в течение 2 ч. Затем многократно промыли большим количеством дистиллированной воды для очистки от непрореагировавших реагентов до постоянных значений рН. Затем гель нарезали скальпелем на тонкие полоски. Высушили при комнатной температуре до постоянной массы.

2.2.7 Получение композитных гидрогелей на основе ГЭА-ААм-АА

Смешали 5 г БГС и 100 мл дистиллированной. К суспензии добавили 5 г агар-агара. Суспензия перемешивалась на магнитной мешалке со скоростью 500 об/мин, в течение 20 мин при 55°C. Затем к полученному раствору

добавили акриламид и 2-гидроксиэтилакрилат в соотношении 70:30 мас.%. Суспензию нагрели до 60°C и добавили 0,19 мас.% сшивающего агента МБА, 0,06% мас.% персульфата натрия и 0,07 мас.% персульфата калия. После этого суспензию разлили в чашки Петри и поместили в вакуумный шкаф. Реакцию проводили в течение 60 мин при 50°C. Полученный гидрогель оставили в этиловом спирте в течение 2 час. Затем многократно промыли большим количеством дистиллированной воды для очистки от непрореагировавших реагентов до постоянных значений pH. Затем гель нарезали скальпелем на тонкие полоски. Высушивали при комнатной температуре до постоянной массы.

2.2.8 Получение гидрогелей на основе ГЭА-АА

Приготовили 5%-ную водную суспензию агар-агара. Суспензию перемешивали на магнитной мешалке при 300 об/мин, в течение 20 мин при 55°C. Затем к полученной смеси прилили 10 мл 2-гидроксиэтилакрилата. Суспензию нагрели до 60°C и добавили 0,79 мас.% N,N'-метиленабисакриламида и 0,06 мас.% персульфата натрия и 0,07 мас.% персульфата калия. После этого суспензию разлили в чашки Петри и поместили в вакуумный шкаф. Реакцию проводили в течение 90 мин при 50°C. Полученный гидрогель оставили в этиловом спирте на 2 ч. Затем многократно промыли большим количеством дистиллированной воды до постоянных значений pH. Затем гель нарезали скальпелем на тонкие полоски. Высушили при комнатной температуре до постоянной массы.

2.2.9 Получение комплексов ионов переходных металлов с полимерными гидрогелями

Комплексы ионов переходных металлов с композитными гидрогелями получали предварительно набухших в воде КГ с растворами солей различной концентрации. Для этого образцы гелей одинаковой массы (0,01 г) заливали 10 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение суток. Затем к набухшим образцам гелей добавляли растворы солей переходных металлов определенной концентрации и оставляли на 2-4 ч до установления равновесия в системе. ИК-спектры полученных комплексов записывали в таблетке KBr «FT-IR Nicolet 6700» фирмы ThermoElectron Corporation при комнатной температуре с разрешением 4 см⁻¹, точностью измерений ±0,5 см⁻¹ и числом сканирований 32.

2.3 Физико-химические методы исследования

ИК-Фурье спектры веществ записывались в таблетках KBr на спектрометре «FT-IR Nicolet 6700» фирмы ThermoElectron Corporation при комнатной температуре с разрешением 4 см⁻¹, точностью измерений ±0,5 см⁻¹ и числом сканирований 32.

Термогравиметрический анализ природной и модифицированной бентонитовой глины был проведен на приборе совмещенного термического анализа STA-449 F3 Jupiter фирмы Netzsch. Образцы массой 3–4 мг нагревались в атмосфере сухого азота в закрытых корундовых тиглях объемом 85 мкл со скоростью нагрева 10 град/мин. Предварительная калибровка прибора проведена на стандартных образцах в диапазоне температур от комнатной до 600°C.

Рентгеноструктурный анализ. Съемка производилась на приборе D8 Advance (Bruker), α -Cu, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз проводились по программе Search/match с использованием базы порошковых дифрактометрических данных PDF-2.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводился на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном комбинированном спектрометре Axios «Panalytical» (Голландия) с помощью программного пакета «Omnian» для нестандартного анализа.

Степень набухания измеряли гравиметрическим методом. Гравиметрический метод заключается в том, что первоначально образец исследуемого композитного гидрогеля в сухом виде взвесили на аналитических весах Mettler Toledo ME204. Взвешенный гидрогель поместили в сосуд с дистиллированной водой на определенное время. После этого гель отфильтровали и снова взвесили. Определили степень набухания по приведенной ниже формуле. Вес набухающего гидрогеля определяли через равные промежутки времени до тех пор, пока масса набухшего образца не перестанет изменяться.

Степень набухания рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (1),$$

где α – степень набухания исследуемого образца геля, г/г

m – масса набухшего образца, г

m_0 – исходная масса образца гидрогеля, г.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Исследование состава исходной бентонитовой глины до и после очистки по методике Д.П. Сало

Уникальность бентонитовой глины состоит в том, что в связи с особым строением кристаллической решетки ее основного минерала – монтмориллонита, предрасположена к значительному набуханию, обладает высокой связующей способностью, адсорбционной и каталитической активностью.

Монтмориллонит относится к подклассу силикатов с непрерывными слоями тетраэдров SiO_4^- в кристаллической решетке. «Характеризуется слоистыми кристаллическими структурами с гексагональным мотивом» [90, с.577, 91]. Тетраэдры SiO_4^- частично заменены AlO_4^- , что позволяет размещаться крупным катионам K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , а также молекулам воды между слоистыми пакетами, составленными кремнекислородными слоями и ионами, непосредственно с ними связанными. Замена одного иона Si^{4+} на ион Al^{3+} приводит к увеличению отрицательного заряда в анионном радикале на единицу. Для нейтрализации этого приобретенного заряда в пространство между пакетами входят одновалентные крупным катионам K^+ , Na^+ , Ca^{2+} . Слоистое строение кристаллов обуславливает замечательное свойство минерала расщепляться на тонкие листочки.

Следует отметить, что БГ в зависимости от особенностей минерального состава не однородны и характеризуются различным качеством. В зависимости от физико-механическими и химико-минералогических показателей могут использоваться в той или иной отрасли промышленности. Поэтому в настоящее время наметилась тенденция в использовании БГ с заранее заданными свойствами. Например, для синтеза адсорбентов в сельском хозяйстве решающим фактором будет являться хорошее набухание, в синтезе катализаторов – каталитическая активность, для создания термостойких композиционных материалов - термостойкость. Для определения качественных характеристик бентонитового сырья, необходимо подробное изучение его минерального состава. Так как минеральный состав обуславливает сферы применения глин. Например, наличие в БГ значительных количеств пиррофиллита делает возможным использование его в бумажной, керамической, строительной (в качестве огнеупорного камня), электротехнической (для изоляторов), резиновой (в качестве наполнителя) и других отраслях промышленности [89, с.584].

В таблице 1 представлены результаты элементного анализа бентонитовой глины Таганского месторождения.

Таблица 1– Результаты элементного анализа бентонитовой глины Таганского месторождения

Формула компонента	Содержание компонентов, мас. %	Формула компонента	Содержание компонентов, мас. %
O	57,801	Ca	0,511
Na	0,961	Ti	0,473
Mg	1,665	Cr	0,008
Al	8,305	Mn	0,035
Si	27,127	Fe	3,062
P	0,01	Ni	0,005
S	0,016	Sr	0,013
Zr	0,008		

На основе элементного анализа методом рентгенофазового анализа были идентифицированы минералы, входящие в состав бентонитовой глины. Состав бентонитовой глины до очистки и после очистки по методике Д.П. Сало[90] приведен в таблице 2.

Таблица 2 - Минералогический состав бентонита до и после очистки

Образец	Состав, %				
	Монтмориллонит (Na _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·4H ₂ O)	Кварц (SiO ₂)	Сепиолит Mg ₈ (OH) ₄ Si ₁₂ O ₃₀ (H ₂ O) ₁₂	Клинохризот ил-2Mc1 Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	
Образец исходный	43	15,7	9,5	4,9	
Образец очищенный	32,8	23,6	22,6	10,9	
	Состав, %				
	Кальцит Ca(CO ₃)	Пирофил лит-1А (Al ₂ (Si ₄ O ₁₀)O)	Альбит (NaAlSi ₃ O ₈)	Натриево- алюминиевый силикат (Na ₆ Al ₄ Si ₄ O ₁₇)	Силикат кальция, в гидратирован ной форме Ca ₃ (Si ₂ O ₆ (OH) ₂)·(H ₂ O)
Образец исходный	-	12,0	-	3,9	11,0
Образец очищенный	3,9	-	3,4	2,8	-

В результате очистки БГ по методике Д.П. Сало в образце после очистки не были обнаружены слоистый минерал пирофиллит, который также как монтмориллонит входит в группу смектита и также используется для

интеркалирования в полимерную матрицу. Отличительной особенностью монтмориллонита от пиррофиллита является то, что некоторые его атомы алюминия в октаэдрическом слое замещены атомами магния и часть атомов кремния в тетраэдрическом слое – атомами алюминия, что приводит к отрицательному суммарному заряду ламели [89, с.40]. Пиррофиллит в неочищенном образце присутствовал в количестве 12 %. Кроме пиррофиллита, в очищенном образце наблюдалось полное исчезновение силиката кальция в гидратированной форме, присутствующие в неочищенном образце глины в количестве 11,0%.

Было обнаружено появление примесей альбита в количестве 3,4 % и кальцита в количестве 3,9%. Количество аморфизированного вещества увеличилось до 35,4%. По-видимому, это связано с тем, что в процессе центрифугирования нарушается структура кристалла.

Минералогический состав бентонитовой глины разнообразен. Среди минералов присутствует также силикат с непрерывными лентами тетраэдров SiO_4 – сепиолит [91]. В основе строения их кристаллической решётки лежат вытянутые трёхслойные структуры, в которых между двумя лентами тетраэдров, обращенных вершинами навстречу друг другу, находится лента октаэдров. Сочленение тетраэдров и октаэдров в ленте, также как и в слоистых силикатах 2:1, происходит через кислороды, находящиеся в общих вершинах тетраэдров и октаэдров. В октаэдрах преобладает Mg. В кислой среде сепиолит довольно быстро растворяется и может являться источником доступных для растений соединений Mg и некоторых микроэлементов [92, с. 64]. На основе сепиолита и сополимера акриловой кислоты с акриламидом получены нанокомпозитные материалы [93]. Монтмориллонит входит в состав неочищенных глин в количестве 43%. Термин монтмориллонит используется как для обозначения группы родственных глинистых минералов, так и для конкретного члена этой группы, химическая формула которого - $\text{M}_x[\text{Al}_{2-x}(\text{Fe}^{2+}\text{Mg})]_x\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$, где x, представляющий заряд слоя, может варьироваться от 0,2 до 0,6. Формула отражает характерную особенность монтмориллонита – отсутствие тетраэдрического заряда, т.е. весь заряд сосредоточен на октаэдрической сетке [94]. Рентгенофазовым анализом химическая формула монтмориллонита идентифицирована как $\text{Na}_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Двухвалентные катионы обеспечивают более сильное притяжение между пакетами по сравнению с одновалентными, в связи с чем кальциевый бентонит хуже диспергируется и набухает, чем Na-бентонит.

Установлено, что кристаллическая решетка монтмориллонита состоит из тонких слоев толщиной 1 нм с октаэдрическим листом глинозема, зажатым между двумя тетраэдрическими листами кремнезема. Слои заряжены отрицательно, и этот заряд уравнивается щелочными катионами, такими как Na^+ , Li^+ или Ca^{2+} , в галерейном пространстве между алюмосиликатными слоями (в соответствии с рисунком 1).

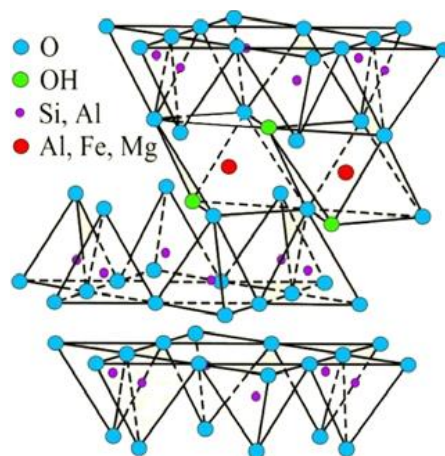


Рисунок 1 - Кристаллическая структура монтмориллонита

Бентонитовая глина, очищенная по методики Сало была использована нами при синтезе композитных гидрогелей с ультразвуковой обработкой.

3.2 Синтез и физико-химическое исследование композитных гидрогелей, активированных ультразвуком на основе ГЭА-АА-БГУ

В обычных композитах, состоящих из полимера и глины преобладают тактоидные структуры глины, которые плохо смешиваются в полимерной матрице, что приводит к агломерации глины в матрице и плохим макроскопическим свойствам материала. Для получения нанокомпозита необходимо сначала добиться хорошего расслаивания глины в полимерной матрице. В процессе получения глинистой суспензии необходимо добиться расслоения глины, которое бы привело к образованию однородной дисперсии, состоящей из отдельных пластинок нанометрового размера слоистого силиката.

В целом, нанокомпозиты полимер/слоистый силикат бывают трех различных типов, а именно:

1) интеркалированные нанокомпозиты, для которых вставка полимерных цепей в слоистую силикатную структуру происходит регулярным образом, с повторяющимся расстоянием в несколько нанометров, независимо от соотношения полимера и глины;

2) флокулированные нанокомпозиты, для которых интеркалированные и уложенные силикатные слои в некоторой степени флокулировали благодаря гидроксильным краевым взаимодействиям силикатных слоев;

3) эксфолиированные нанокомпозиты, для которых отдельные силикатные слои полностью разделены и беспорядочно диспергированы в непрерывной полимерной матрице [53].

Для улучшения распределения глинистых частиц в полимерной матрице нами была проведена ультразвуковая обработка бентонитовой

глины (БГ). Обработка 15% суспензия БГ в дистиллированной воде проводилась в микроволновой печи NuWaw (NuTech) (Индия) при помощи погружного ультразвукового зонда в течение 8,5 мин с частотой 24 кГц, напряжением 130 Вт. Время воздействия ультразвуку устанавливалось на основе литературных данных.

При воздействии ультразвукового поля в результате мгновенного повышения и понижения давления в суспензии интенсивные колебания глинистых частиц вызывают кавитационный разрыв Si-O-Si связей, способствуют равномерному распределению молекул H_2O вокруг частиц дисперсной фазы и образованию более совершенных гидратных оболочек. Также ультразвук вызывает разрушение первичных агрегатов и гидратных оболочек и обуславливает образование более мозаичной поверхности в результате ориентации частиц – зародышей коагуляционной структуры и возникновения дальнодействующих связей между ними [95,96].

Мелкие пузырьки, которые образуются под действием ультразвука, быстро лопаются, вызывая ударную волну, проходящую через жидкость. Наблюдается мгновенное повышение температуры и давления, в результате чего разрушаются слабые ван-дер-ваальсовы связи, которые притягивают и слабо связывают глинистые материалы вместе.

Облучение в течение 8,5 мин приводит к повышению устойчивости суспензии. Коэффициент устойчивости может увеличиваться в 20 раз. В течение 7 мин ультразвукового воздействия завершается процесс распределения гидратных оболочек и медленные эластические деформации достигают максимального развития. Процесс диспергирования частиц глины продолжается еще 1,5 мин. По истечении 8,5 минут диспергирование достигает предельного развития, при котором быстрые эластические деформации становятся максимальными. Образующаяся коагуляционная структура обладает наиболее высокой величиной энергии связи и устойчивостью. Более длительная обработка приводит к агрегированию частиц твердой фазы, снижению устойчивости с последующей коагуляцией.

На рисунке 2 представлено аппаратное оформление микроволнового синтеза. Из литературных данных известно, что в ультразвуковом поле интенсифицируются многие химические реакции, в том числе и реакции полимеризации. Например, в водном растворе акриламид образует вещества высокого молекулярной массы. Доказано, что первичным актом этого процесса является разложение воды с образованием радикалов, которые и вызывают процесс полимеризации акриламида.



А
Б
А - микроволновая печь NuWav; Б - погружной ультразвуковой зонд
Рисунок2 – Аппаратное оформление микроволнового синтеза

Для интенсификации образования композитного гидрогеля водную суспензию таганской глины, агар-агара, 2-гидроксиэтилакрилата и сшивающего агента (N,N' -метиленабисакриламида) облучали ультразвуком. Обычно реакции радикальной полимеризации протекают в присутствии инициаторов – окислительно-восстановительных систем (ОВС). При этом происходил быстрый нагрев реакционной смеси в результате работы пьезокерамических излучателей. Поэтому возникла необходимость пауз для охлаждения смеси в течение 5 мин, после чего продолжали воздействие ультразвуком. В результате продолжительность ультразвукового облучения в общем составила 50 мин (5 мин активация, 5 мин остановка (всего 5 циклов)). Температура не должна превышать 40°C , рабочая частота прибора 24 кГц и напряжение 130 Вт. Полученная композиция содержала высоковязкие включения, что может свидетельствовать о том, что полимерная сетка ГЭА-АА начала формироваться в процессе воздействия УЗ, но единая сетка гидрогеля еще не была сформирована полностью. Полученная композиция представлена на рис. 3-Б. Для образования более развитой гидрогелевой сетки полученный предкомполит на основе ГЭА-АА-БГУ был помещен в сушильный вакуумный шкаф LT-VO/50 Labtex. В предкомполит была добавлена ОВС, содержащая ПСН и ПСК, в количествах 0,06 мас.% и 0,07 мас.% соответственно. Реакция проводилась в вакууме при остаточном давлении 80 мПа и температуре 50°C в течение 20, 40, 60, 80 мин. Уже через 20 мин началось образование гидрогеля с развитой полимерной сеткой.

Для образования гидрогеля нами была выбрана свободнорадикальная полимеризация широко используемая в промышленности. Во-первых, это обусловлено легкой генерацией радикала, во-вторых, тем радикальная полимеризация мало восприимчива к наличию примесей, которые могут прервать ионную полимеризацию и особо тщательная очистка исходных реагентов в этом случае не требуется. К недостаткам радикальной полимеризации относится сложность контроля за степенью превращения полимера. В радикальной полимеризации невозможно устранить реакции обрыва цепи, поскольку в реакциях обрыва участвуют те же активные

радикалы, что и в росте цепи. Это требует очень низкой концентрации сшивающих агентов и инициаторов реакции.

Композицию, полученную в виде геля, оставляли в этиловом спирте в течение 2 ч и затем многократно промывают большим количеством дистиллированной воды для очистки от не прореагировавших реагентов до постоянных значений pH. Гель нарезали скальпелем на тонкие полоски и сушили при комнатной температуре до постоянной массы.



А



Б

(А); изображение полимеркомпозита, полученного ультразвуковой активацией смеси агар-агара, 2-гидроксиэтил-акрилата и бентонитовой глины (Б)
Рисунок 3 – Аппаратурное оформление процесса ультразвуковой активации

Из сравнения ИК-спектров полученного композитного гидрогеля с спектрами исходных соединений (в соответствии с рисунками 4-6) можно сделать вывод, что полимеризация ГЭА протекает путем раскрытия двойной связи $C=C$.

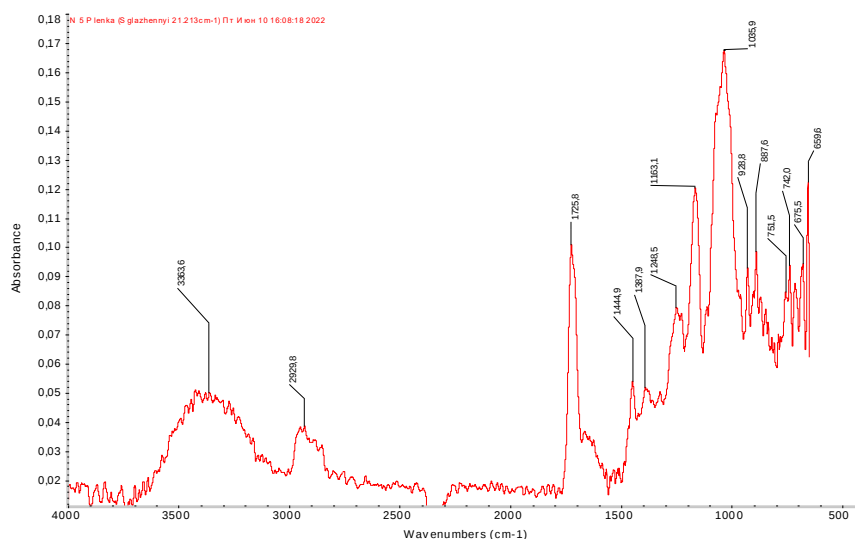


Рисунок 4– ИК-Фурье спектр композитного на основе ГЭА-АА-БГУ гидрогеля, полученного активацией ультразвуком

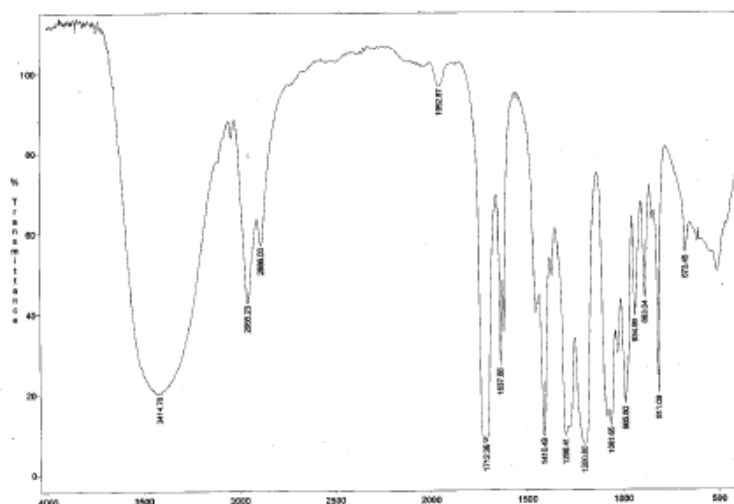


Рисунок 5– ИК-Фурье спектр 2-гидроксиэтилакрилата

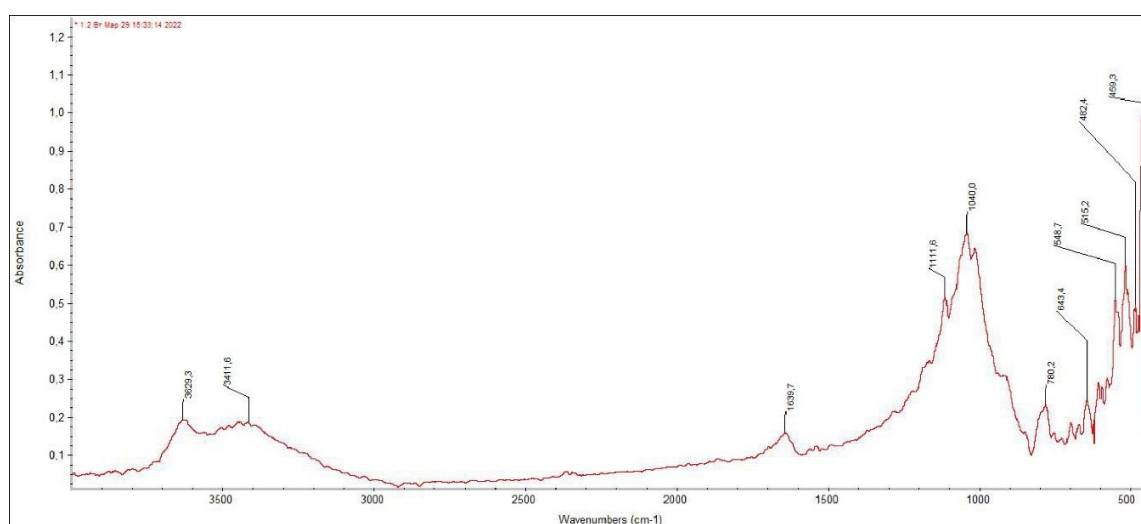


Рисунок 6– ИК-Фурье спектр Таганской глины

Известно, что для мономера ГЭА в области поглощения воды наблюдается только слабый пик поглощения О-Нсвязи [97]. В спектре ГЭА-АА-БГУ наблюдается широкая и сильная полоса поглощения при 3363 см^{-1} , которую приписывают растяжению О-Н связи. В спектре мономера ГЭА присутствует характерный пик валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ при 1712 см^{-1} , $\text{C}=\text{C}$, который характерен для двойной углерод-углеродной связи при 1638 см^{-1} и деформационных колебаний $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ при 935 см^{-1} . Также для мономера ГЭА характерна полоса колебаний в области $2900\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний группы $\text{C}-\text{H}$, а поглощение при 1410 см^{-1} характерно для группы $-\text{CH}_2-$, валентные колебания при 3415 см^{-1} – для группы О-Н и деформационные колебания для группы О-Н при 1298 см^{-1} , и валентные колебания эфирной связи $\text{C}-\text{O}$ при 1200 см^{-1} [98]. В спектре композитного гидрогеля (ГЭА-АА-БГУ) полоса при 1638 см^{-1} , характерная

для $C=C$ связи полностью исчезает. Имеется пик небольшой интенсивности при 929 см^{-1} , характерный для деформационных колебаний $C=C-H$. Пик при 1410 см^{-1} группы $-CH_2-$ сдвигается в область 1445 . Остальные пики сохраняют свои позиции с незначительными сдвигами и некоторыми изменениями в интенсивности и форме. Из ИК-спектров можно сделать вывод, что полимеризация ГЭА протекает путем раскрытия двойной связи $C=C$.

Из литературных данных известно, что спектрах чистого агар-агара присутствует интенсивная и острая полоса при 1048 см^{-1} , образованная мостиками 3,6-ангидро- α -L-галактопиранозы. Кроме того, полоса в области 891 см^{-1} , которые связаны с маятниковыми колебаниями группы CH_2 галактопиранозы. Наличие полос валентных колебаний $C=O$ группы при 1646 см^{-1} иметоксильных групп CH_2OH в области 2893 см^{-1} подтверждают образование целевого продукта. Полоса при 1371 см^{-1} может быть отнесена к сложноэфирным сульфатам, образующимся при обработке агар-агара [99,100].

В спектре композитного гидрогеля (в соответствии с рисунками 5, 6) проявляется интенсивная полоса в области 1036 см^{-1} , характерная для связей 3,6-ангидро- α -L-галактопиранозы в молекуле агар-агара. Одновременно эта полоса может быть принадлежать и валентным колебаниям $Si-O$ и $Si-O-Si$ монтмориллонита, который присутствует в композитном гидрогеле. Полоса в области 888 см^{-1} в спектре композитного гидрогеля может быть отнесена к CH_2 группам галактопиранозы. Так как ИК-спектр композитных гидрогелей был снят на приставке НПВО, диапазон которой составляет область от 600 до 4000 см^{-1} , то полосы при 483 и 549 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям $Si-O-Mg$ и валентным колебаниям $Si-O-Al$, глины в данном спектре (рис 6), не были видны из-за ограничений диапазона, но присутствуют в спектре глины немодифицированной.

Из сравнения положения, формы и интенсивности базальных отражений от распределенных на рентгенограмме композитного гидрогеля на основе (ГЭА-АА-БГУ) (в соответствии с рисунком 7) можно определить структуру нанокompозита (интеркалированная или эксфолиированная). Например, в эксфолиированном нанокompозите, обширное разделение слоев, связанное с расслоением исходных силикатных слоев в полимерной матрице, приводит к окончательному исчезновению любой когерентной рентгеновской дифракции от распределенных силикатных слоев. То есть пик в характерной для монтмориллонита области $6-8^\circ$ будет отсутствовать. Для интеркалированных структур монтмориллонита, содержащихся в бентонитовой глине, наоборот, пик в области $6-8^\circ$ будет интенсивным и широким, так как интеркаляция полимера в слои монтмориллонита будет вызывать расширение слоев, и соответственно увеличение базального расстояния [53].

В соответствии с рисунком 8 на рентгенограмме немодифицированной БГ в малоугловой области 2θ , равной $6-8^\circ$ присутствует интенсивный пик в этом диапазоне. Он соответствует расстоянию между слоями глины с межплоскостным расстоянием $d=13,27$ нм. На рисунке 7 представлена рентгенограмма полученного КП на основе (ГЭА-АА-БГУ). Сравнение рентгенограмм показывает, что положение пика с $2\theta=6,65^\circ$, характерного для немодифицированной глины смещается к величине угла $2\theta=5,207^\circ$, и соответственно межслоевое расстояние увеличивается до $d=16,96$ нм. Увеличение расстояния d на $3,69$ нм свидетельствует о том, что ГЭА-агар-агар был интеркалирован в галерею глинистых материалов.

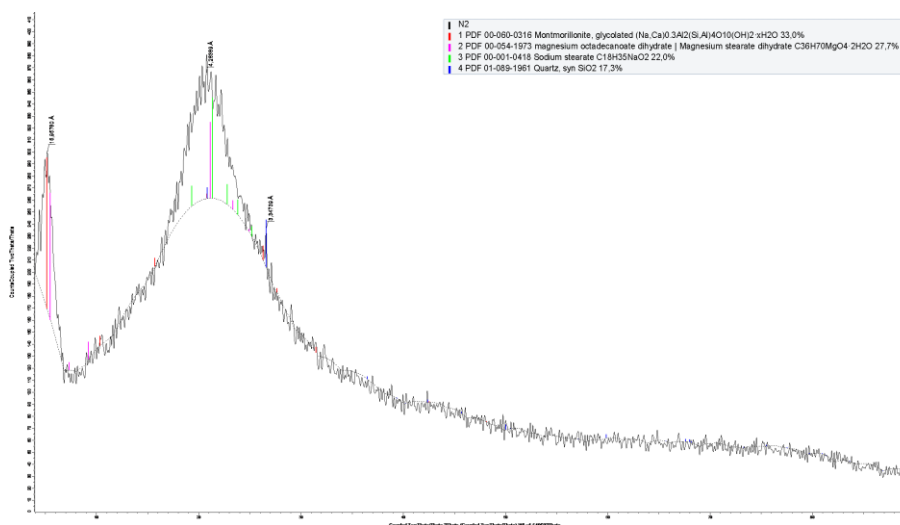


Рисунок 7— Рентгенограмма композитного гидрогеля на основе ГЭА-АА-БГУ

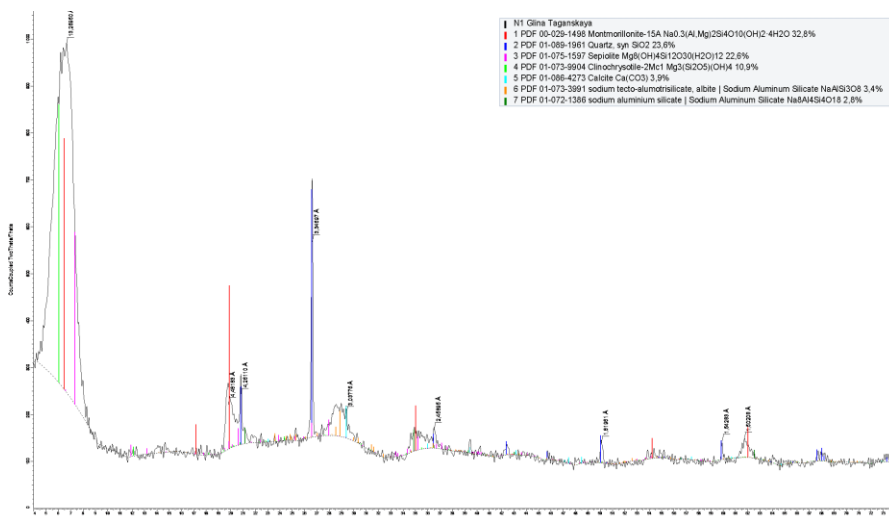


Рисунок 8—Рентгенограмма немодифицированной глины Таганского месторождения

По сравнению с БГ, интенсивность полосы, характерной для монтмориллонита в композитном гидрогеле, полученного при ультразвуковой активации значительно ниже, не превышает 300 единиц, что может свидетельствовать о том, что ультразвуковое воздействие

3.3 Силанизация бентонитовых глин

Силоксановые модификаторы – это соединения, чьи молекулы состоят из функциональных групп, которые могут связывать как органические, так и неорганические материалы. Таким образом, они являются продуктом-посредником, которые связывает неорганические материалы с органическими. Кроме того, применение силоксановых модификаторов улучшает механическую прочность материала.

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

В процессе силанизации БГ использовались разные соотношения системы растворителя вода-этиловый спирт (В:ЭС), равные 30:70 (масс./масс.) для образца 2; 90:10 для образца 3; образец 1 силанизировался в чистой дистиллированной воде. рН раствора регулировали с помощью уксусной кислоты. 2,5 г МПТМС помещали в 150 гр раствора. Полученные смеси оставляли на 1 ч для осуществления предварительного гидролиза. Затем в каждый из растворов, содержащий МПТМС было добавлено по 10 г бентонитовой глины. Полученную смесь встряхивали в течение 6 ч в орбитальном шейкере SK-0330-PROпри скорости 250 об/мин. Выделение силанизированных глин из системы растворителей проводили

центрифугированием. Для удаления непрореагировавшего силана образцы глины несколько раз промывали и центрифугировали в присутствии этанола. Полученные образцы глины были высушены в вакууме при 50°C до постоянного веса и измельчены.

На рисунках изображены ИК-Фурье спектры бентонитовой глины Таганского месторождения: немодифицированной (рисунок 10), модифицированной МПТМС для образца 2 (В:ЭС=30:70) (рисунок 11). Показано, что ИК-спектр минерала зависит от его химического состава и расположения атомов в кристаллической структуре. В Фурье-спектре немодифицированной глины (НГ) (рисунок 13) в диапазоне 3100–3700 см⁻¹ появляется полоса поглощения при 3629 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями -ОН групп структурно связанной воды. В этом же диапазоне при 3412 см⁻¹ наблюдается широкая полоса симметричных валентных колебаний ν_1 (Н-О-Н) Н-связанной воды. При 1640 см⁻¹ присутствует полоса, обусловленная деформационными колебаниями ν_2 (Н-О-Н) молекул воды, адсорбированных на глине. В спектре образца 2 указанная полоса смещается в высокочастотную область (1644 см⁻¹), и одновременно интенсивность этой полосы уменьшается. Уменьшение интенсивности полосы поглощения показывает, что количество водородных связей молекул Н₂О, присутствующих в модифицированной глине уменьшается при обработке МПТМС. Это является результатом преобразования поверхности глины из гидрофильной в гидрофобную [102].

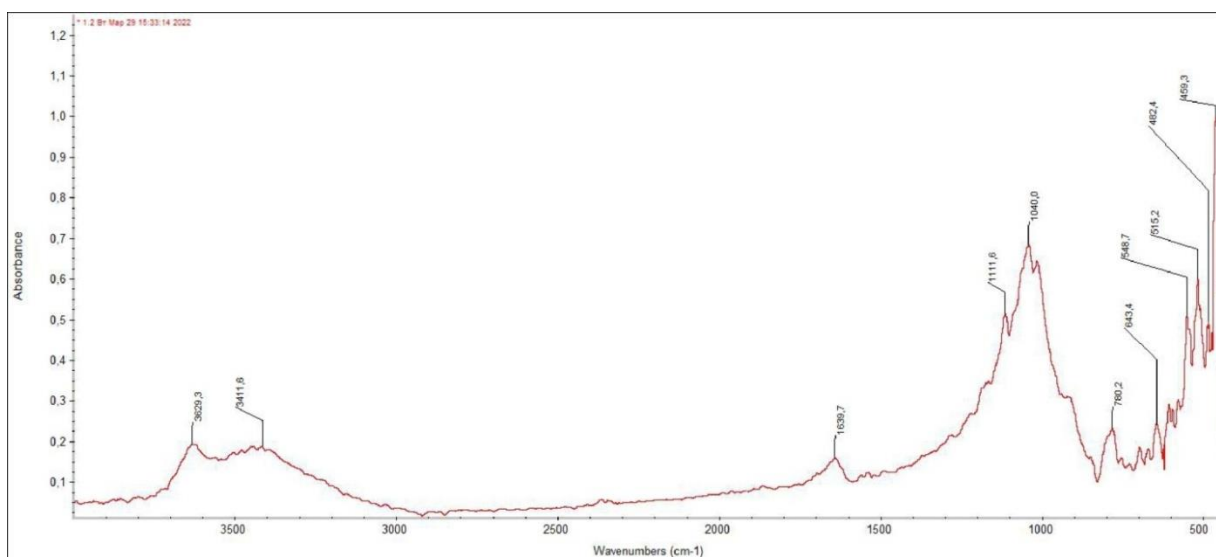


Рисунок 10– ИК-Фурье спектр немодифицированной бентонитовой глины Таганского месторождения (образец 1)

В ИК-Фурье-спектре немодифицированной глины (в соответствии с рисунком 10) полосы при 1112 и 1040 см⁻¹ соответствуют Si-O и Si-O-Si валентным колебаниям монтмориллонита. После модификации глины полоса с 1040 см⁻¹ смещается в область более низких частот (1028 см⁻¹). Полосы 482

и 549 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям Si-O-Mg и валентным колебаниям Si-O-Al, соответственно [101].

При интерпретации ИК спектров важно обращать внимание не только на положение максимумов характеристических полос, но и на их интенсивности, форму, расположение относительно других полос. Сопоставление спектров НГ и МГ в диапазоне с 1400 до 400 см^{-1} , показало, что в модифицированной глине соотношение интенсивностей полос валентных колебаний Si-O и Si-O-Si групп в сравнении с интенсивностями полос колебаний Si-O-Mg и Si-O-Al групп, значительно увеличилось. Мы полагаем, что это обусловлено увеличением количества силоксановых групп $-(\text{SiO})_n-$, что свидетельствует о протекании процесса силанизации глины, т.е. увеличение силоксановых групп связано с взаимодействием триметоксисилоновых $(\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3)$ групп МПТМС с гидроксильными группами на поверхности глины, в результате чего образуются новые связи Si-O и Si-O-Si.

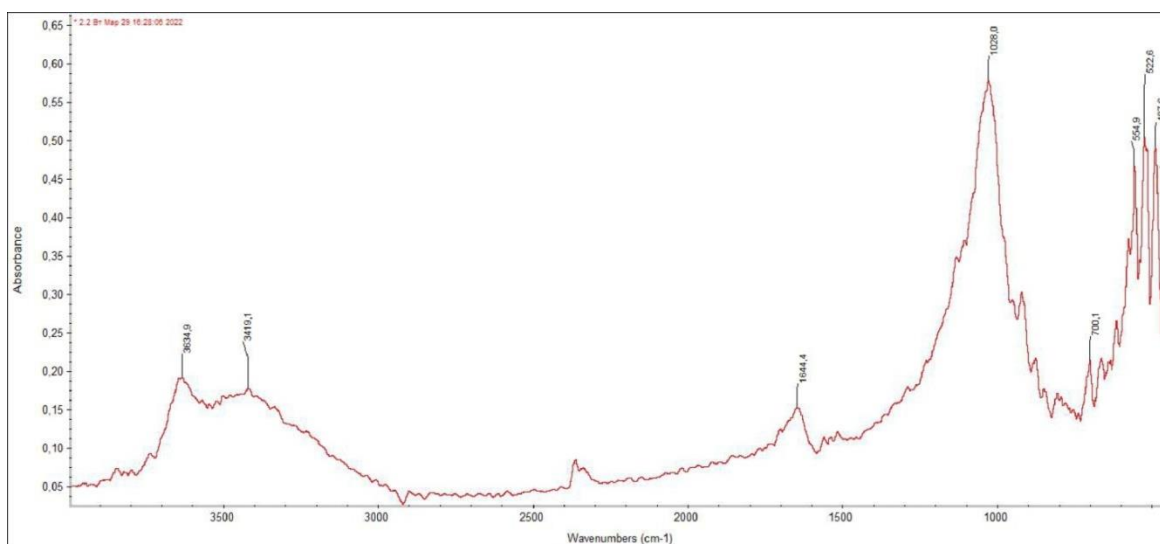


Рисунок 11–ИК-Фурье спектр Таганской глины, модифицированной 3-метакрилоксипропилтриметоксисилоном (МПТМС) (образец 2)

Результаты термического анализа немодифицированной бентонитовой глины приведены на рисунке 12. Из рисунка видно, что термогравиметрическая кривая имеет две ступени, остаточная масса после прохождения двух ступеней составляет 99,52%. На первом участке в интервале температур от 20 до 210°C потеря массы равна 0,37%, на втором участке, от 420 – 580°C она составляет 0,11%. В данном случае на первой ступени наблюдается эффект наложения двух процессов–уменьшения массы вещества, связанное с потерей поверхностной адсорбированной воды, а также с удалением гидратированных молекул воды из межслоевого пространства.

Следующий эндотермический эффект, характерный для второй ступени обусловлен потерей структурной воды (420–580°C) [101]. В этом температурном интервале происходит выделение основной части структурной воды и частичная аморфизация вещества.

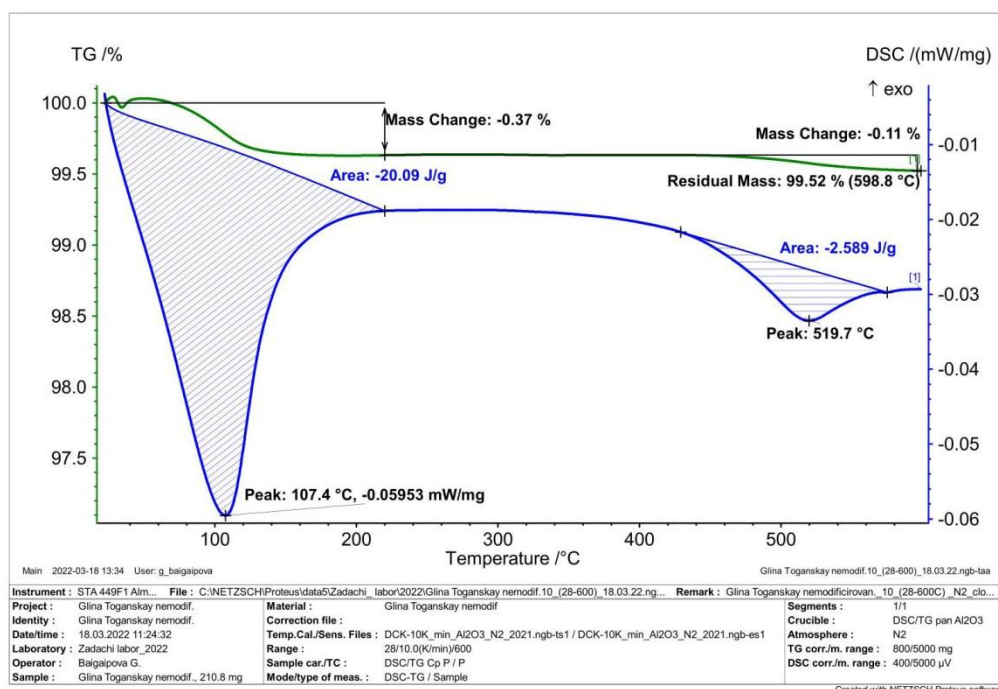


Рисунок 12 - Кривые ДСК и ТГ анализа немодифицированной бентонитовой Таганской глины (образец 1)

На рисунке 11 представлены кривые ДСК/ТГ анализа бентонитовой глины Таганского месторождения, модифицированной (МПТМС) для образца 2. Кривая ТГ также имеет две ступени. На первом участке в интервале температур от комнатной до 240°C потеря массы равна 10,29%, на втором участке, в интервале температур от 400–570°C потеря массы составляет 3,63%. Уменьшение массы вещества на первом участке также связано с потерей поверхностной адсорбированной и связанной воды из межслоевого пространства. Разница в потере веса на первом участке между немодифицированной и модифицированной глиной составляет 9,92%. Кроме того, в случае модифицированной глины, на первом участке, наблюдается увеличение температурного интервала потери массы до 240°C. Это может быть следствием преобразования свойств поверхности модифицированной глины из гидрофильной в гидрофобную, следовательно легче происходит испарение воды с поверхности глины. В интервале температур 240–400° С на кривой ДСК наблюдается четкий экзоэффект, связанный с диссоциацией органического вещества. Известно, что при температуре около 255°C происходит испарение МПТМС. В связи с этим потеря веса при температуре 240–400°C может быть отнесена к испарению МПТМС. На втором участке модифицированной глины наблюдается увеличение потери структурной

воды, которая увеличивается по сравнению с немодифицированной глиной, с 0,11% до 3,63%.

Рентгенофазовый анализ является широко используемым методом для определения базального d-расстояния органоглины. На рисунках 14, 15, 16 представлены рентгенограммы: немодифицированной бентонитовой Таганской глины (образец 1), образца 3 и образца 2 (в соответствии с рисунками 14–16).

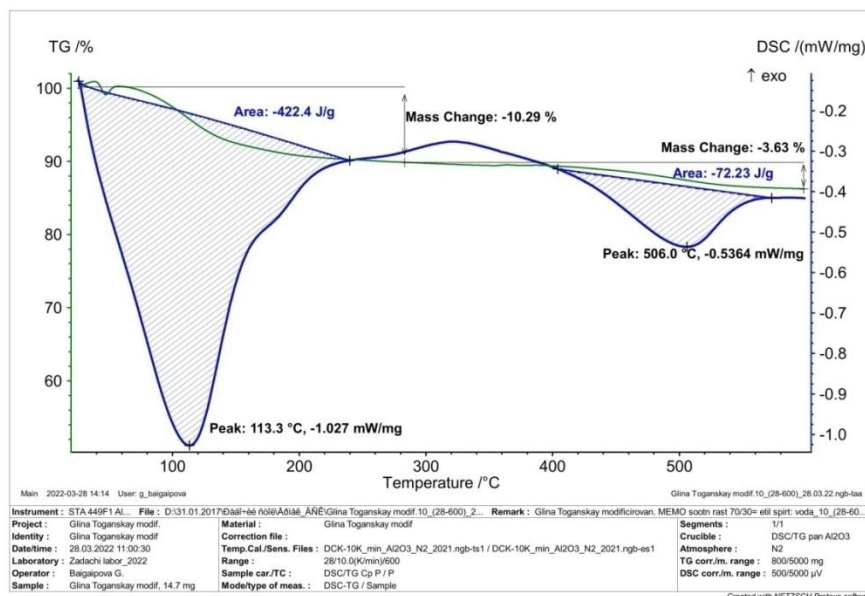


Рисунок 13– Кривые ДСК и ТГ анализа бентонитовой глины Таганского месторождения, модифицированной МПТМС (образец 2)

На всех рентгенограммах наблюдается интенсивный пик в диапазоне 6–8°, характерный для монтмориллонита. Для немодифицированной глины $2\theta=6,59^\circ$, что соответствует расстоянию между слоями глины с межплоскостным расстоянием $d=13,39$ нм.

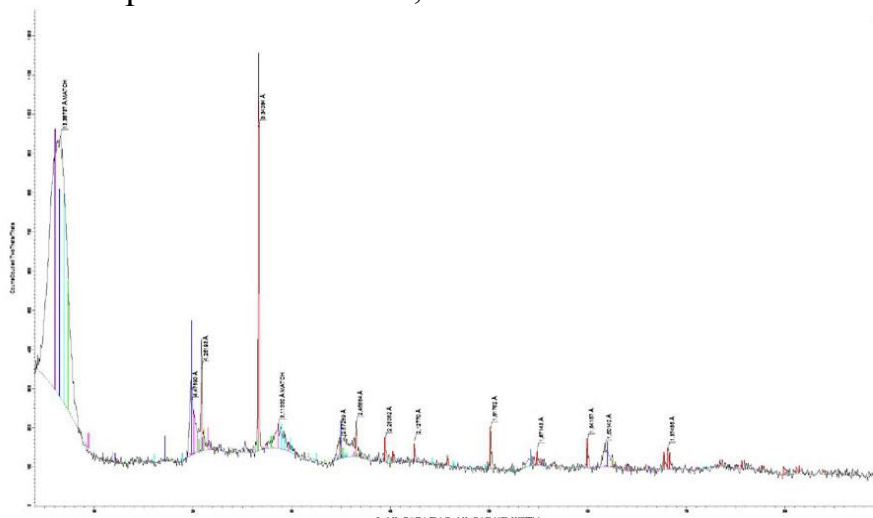


Рисунок 14– Рентгенограмма немодифицированной бентонитовой Таганской глины

Сравнение рентгенограмм показывает, что положение пика с $2\theta=6,59^\circ$, характерного для немодифицированной глины смещается к величине угла $2\theta=6,17^\circ$ в силанизированных глинах. Соответственно, межслоевое расстояние увеличивается ($d=14,3$ нм). Увеличение расстояния d в модифицированных образцах указывает на то, что МПТМС был интеркалирован в галерею глинистых материалов. Так как расстояние d в обоих случаях увеличилось на одинаковую величину, мы можем предполагать, что модификация произошла успешно и МПТМС был интеркалирован между слоями монтмориллонита, и изменение соотношения растворителя не при формировании модифицированных образцов глин не оказывает никакого влияния на эффективность модификации.

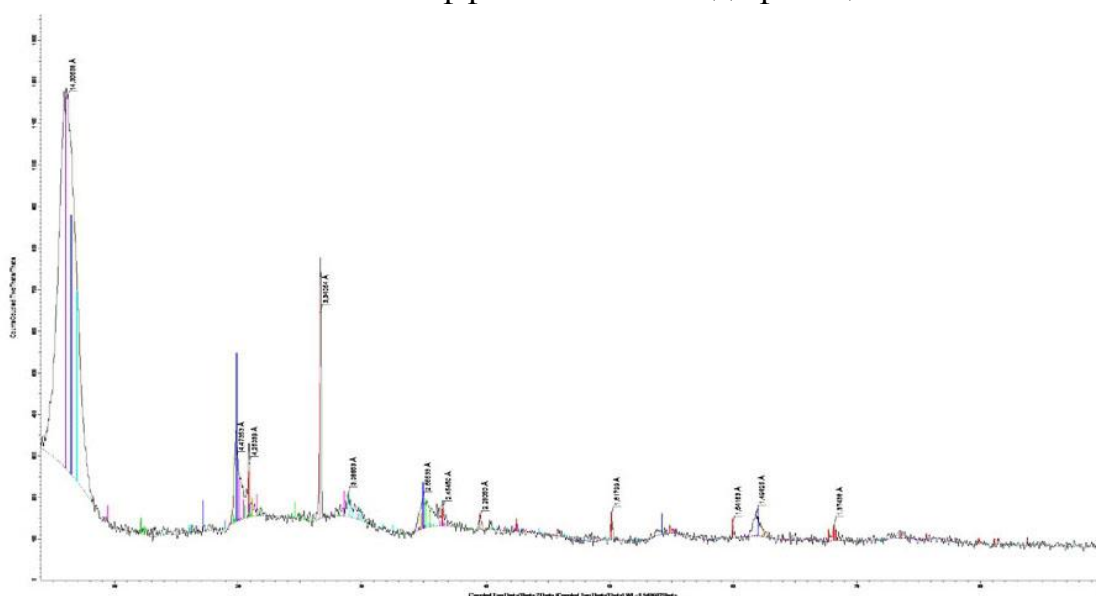


Рисунок 15– Рентгенограмма бентонитовой Таганской глины, модифицированной МПТМС (образец 3)

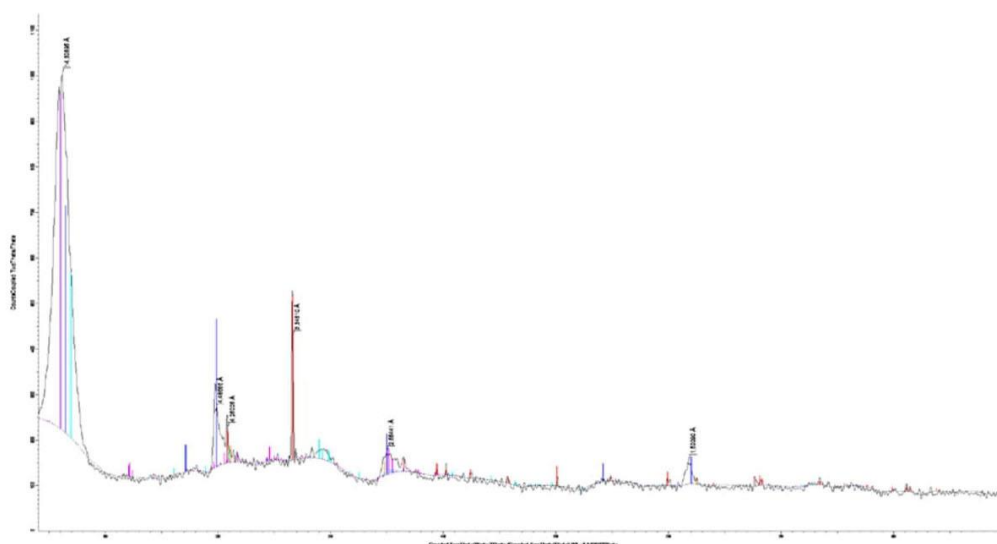


Рисунок 16– Рентгенограмма глины бентонитовой Таганской, модифицированной МПТМС (образец 2)

3.4 Исследование композитных гидрогелей на основе ГЭА-АА-БГС и ГЭА-ААм-АА

Приготовление композитных гидрогелей на основе 2-гидроксиэтилакрилата, агар-агара и силанизированной глины (ГЭА-АА-БГС) и 2-гидроксиэтилакрилата, сополимеризованного с акриламидом, агар-агаром и силанизированной глины (ГЭА-ААм-АА-БГС) было описано в экспериментальной части.

Для увеличения степени набухания ГЭА был сополимеризован с акриламидом (ААм) –мономером с очень высокой гидрофильностью.

На рисунке 17 представлен образец геля без включения глины, а также полученный путем интеркаляции силанизированной глины (ГЭА-ААм-АА-БГС).

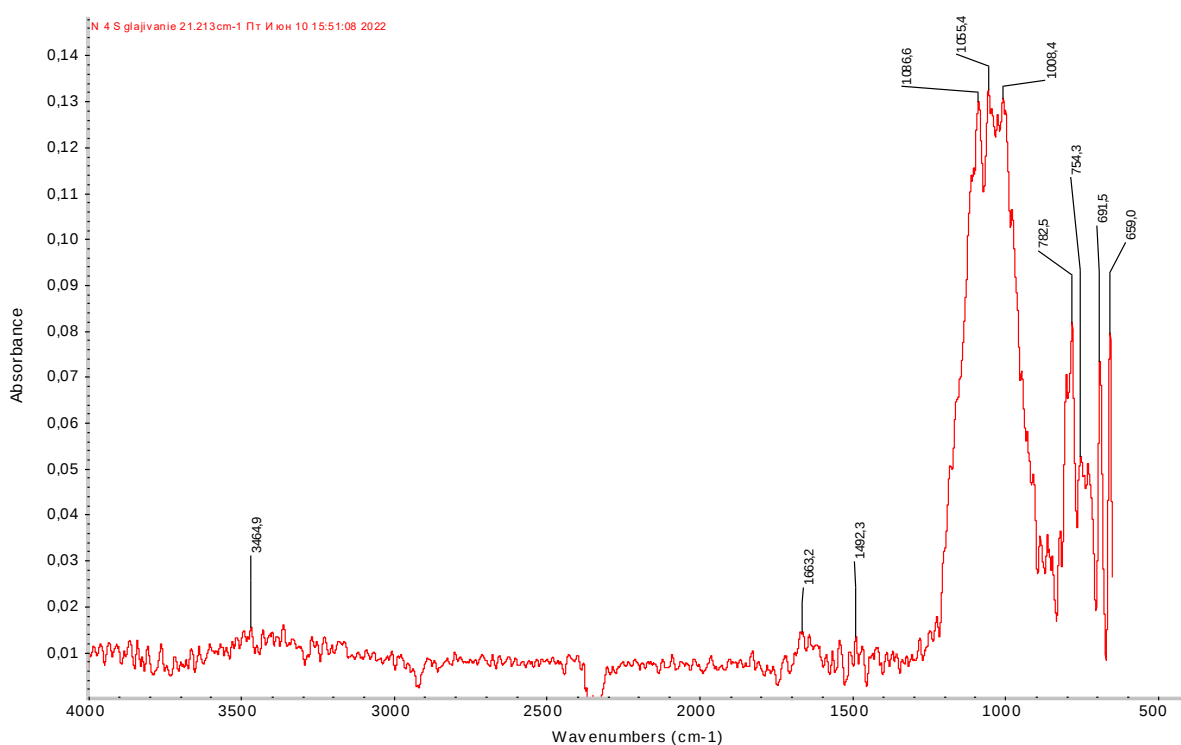


Рисунок 17– ИК-Фурье спектр композитного гидрогеля на основе ГЭА-ААм-АА

В ИК-спектре КГ на основе ГЭА-ААм-АА в области поглощения воды наблюдается полоса с низкой интенсивностью при 3465 см⁻¹, характерный для колебаний групп О-Н, что может свидетельствовать о том, что включение силанизированной глины уменьшает гидрофильность полученного композита. По сравнению с ИК-спектром образца на основе ГЭА-АА-БГУ в спектре гидрогеля на основе ГЭА-ААм-АА исчезает интенсивная полоса поглощения при 1726 см⁻¹, ответственная за колебания группы С=О в ГЭА. В спектре ГЭА-ААм-АА наблюдается появление полосы валентных колебаний карбонильной группы амида в ААм низкой интенсивности при 1632 см⁻¹.

Также это полоса характерна для С=С связей, что может свидетельствовать о неполном раскрытии двойных связей в исходных мономерах ААм и ГЭА. Полоса при 1445 см^{-1} , характерная для CH_2 групп ГЭА сдвигается в область 1492 см^{-1} и становится низкоинтенсивной. Это согласуется с экспериментом, так как соотношение мономеров ААм: ГЭА составляло 70 : 30. Появление полосы поглощения при 1008 см^{-1} , вероятно, обусловлено валентными колебаниями Si-O-Si монтмориллонита в силанизированной глине. Присутствие полосы при 1055 см^{-1} , характерно для мостиковых связей 3,6 ангидрогалактозы агар-агара, а полоса при 754 см^{-1} соответствует С-С колебаниям молекулы галактозы.

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов глин показал наличие железа в глине в количестве 3,062 %. Таким образом, можно предположить, что сополимеризация ААм с ГЭА проведена успешно. Но полной конверсии мономеров в полимер не произошло, так как спектр показывает низкоинтенсивную полосу, характерную для двойных связей виниловых мономеров. Можно предположить, что распределение глины в полимере осуществилось как в результате взаимодействия метакрильных групп метакрилоксипропилтриметоксисилана с сополимером ААм-ГЭА, так и в результате интеркалирования в структуру полимерной матрицы. Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа. На рисунке 18 представлена рентгенограмма КГ на основе ГЭА-ААм-АА.

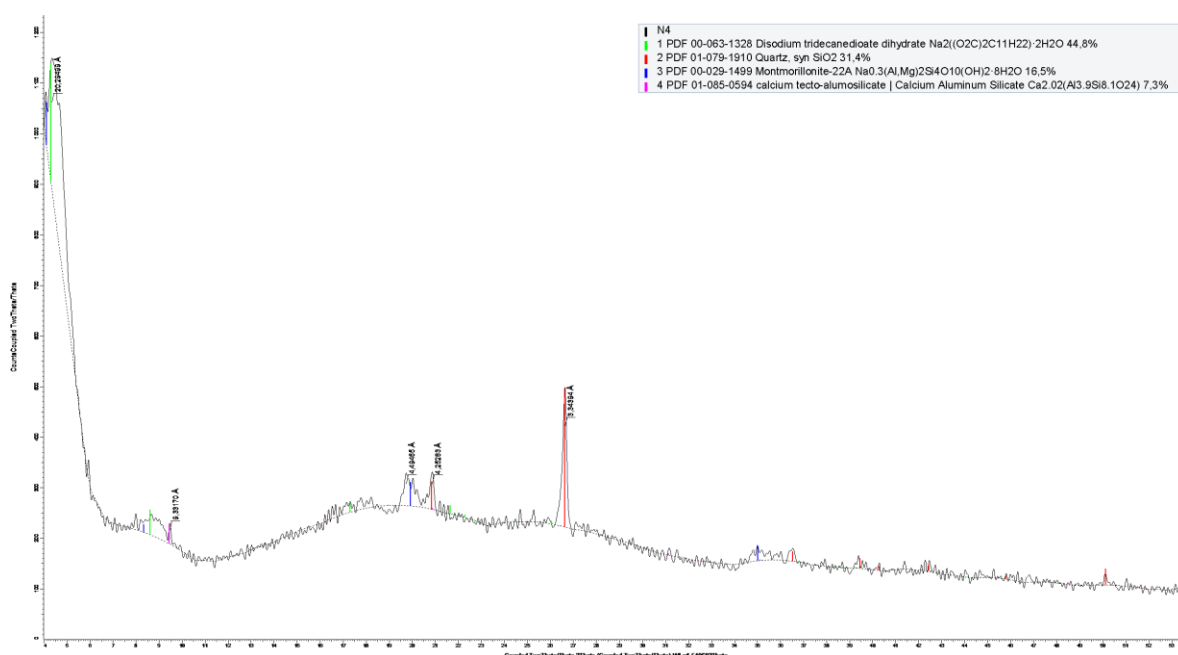


Рисунок 18– Рентгенограмма композитного гидрогеля на основе ГЭА-ААм-АА

Сравнение рентгенограмм показывает, что положение пика, характерного для немодифицированной глины смещается с $2\theta=6,65^\circ$, с $d=13,27$ к величине угла $2\theta=4,65^\circ$, и соответственно межслоевое расстояние увеличивается до $d=18,97$ нм. Увеличение расстояния d на 5,7 нм.

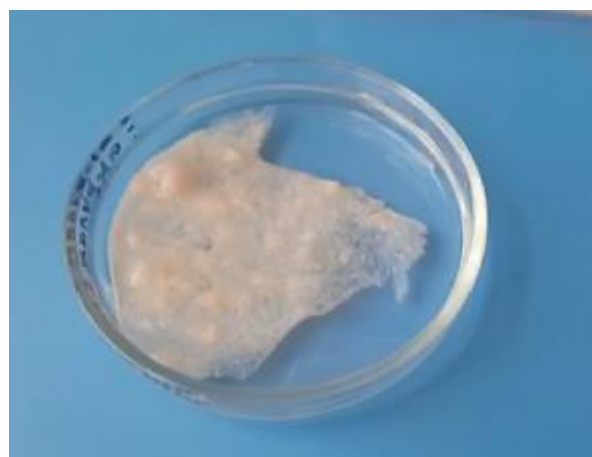
свидетельствует о том, что ГЭА–ААм–АА был интеркалирован в галерею глинистых материалов. Интенсивность полосы, характерной для монтмориллонита в композитном гидрогеле высокая и составляет 1150 единиц, что может свидетельствовать о том, что слоистая структура монтмориллонита и сопутствующего слоистого минерала пиррофиллита сохранилась, в отличие от глин, частично утративших слоистую структуру в результате центрифугирования при очистке глин и ультразвукового воздействия.

3.5 Исследование гидрогелей на основе ГЭА-АА

Для проведения сравнения с композитными гидрогелями, был получен гидрогель, не содержащий БГ. Методика получения приведена в экспериментальной части. Изображение полученного образца представлено на рисунке 19а, а на рисунке 19 б представлен полимеркомпозит на основе ГЭА-ААм- ААА-БГС (силанизированной глины).



а



б

Рисунок 19–а - Изображение гидрогеля на основе 2-ГЭА и агар-агара (ГЭА-АА), б - полимеркомпозит на основе ГЭА-ААм-ААА-БГС (силанизированной глины)

Из ИК-спектра гидрогеля (ГЭА-АА) (в соответствии с рисунком 20) видно, что интенсивность полосы поглощения при 3363 см^{-1} О-Н групп более высокая, чем в композитах, содержащих глину, что свидетельствует о том, что полимерный композит, содержащий БГ более гидрофобен. Низкоинтенсивная полоса в области 1640 см^{-1} С=С связей ГЭА сохраняется, что может свидетельствовать о неполном раскрытии двойных связей в полученном композите. В спектре отсутствует полоса при 1008 см^{-1} валентных колебаний Si-O-Si монтмориллонита. Полосы, принадлежащие связям в молекуле агар-агара и полигидроксиэтилакрилата сохраняются.

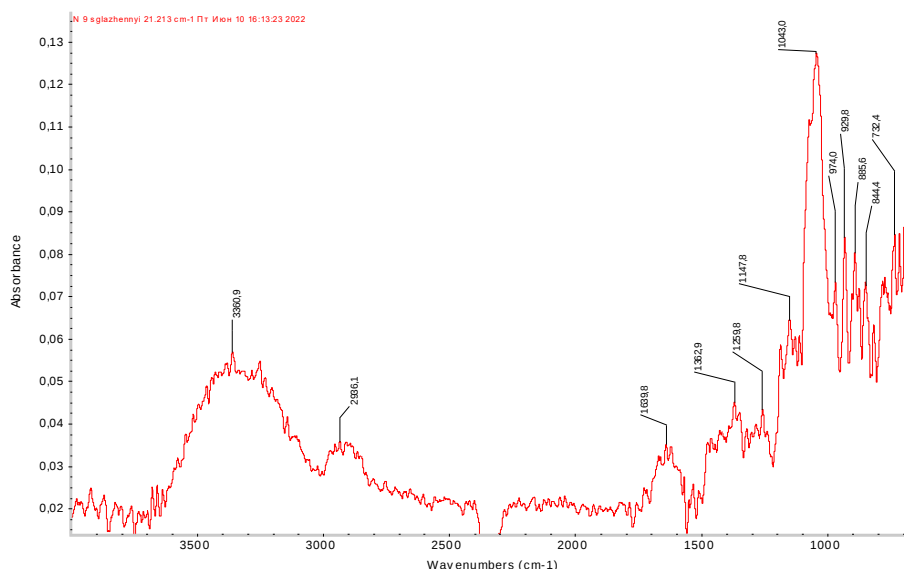


Рисунок 20— ИК-Фурье спектр гидрогеля на основе гидроксиэтилакрилата и агар-агара

3.6 Кинетика набухания полученных гидрогелей и полимерных композитов в дистиллированной воде

Установление зависимости степени набухания сильно поглощающего гидрогеля (СПГ) от времени достижения равновесной водопоглощающей способности имеет очень важное значение. Для этого 0,2 г образца с различными размерами частиц поместили в ситечко и погрузили в 50 мл дистиллированной воды при комнатной температуре. Через определенные промежутки времени замеряли массу набухшего СПГ и водопоглощение образца рассчитывали в соответствии с формулой (1):

$$n = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

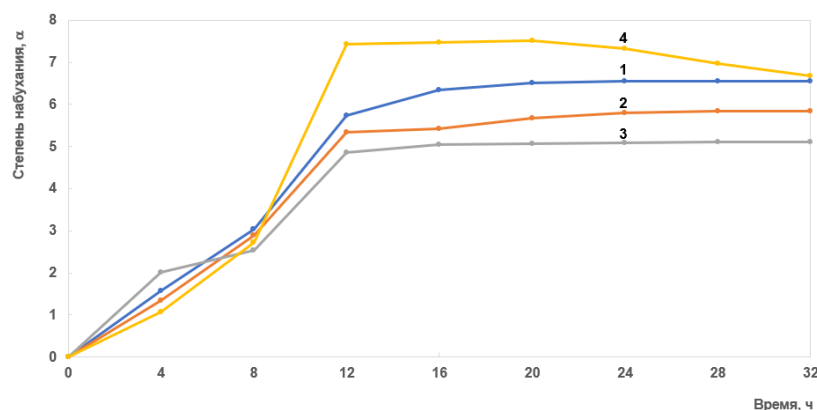
где m_1 - масса сухого образца;

m_2 - масса водопоглощенного образца. Степень набухания выражается в граммах воды на грамм образца (г/г).

На рисунке 21 представлена кинетика набухания гидрогелей на основе ГЭА+АА+БГУ (бентонитовая глина, активированная ультразвуком) (кривая 1); ГЭА+Аам+АА+БГС (бентонитовая глина, силанизированная МПТМС) (кривая 2); ГЭА+АА (кривая 3); ГЭА+АА+БГ, модифицированная МПТМС (кривая 4).

В течение первых 8 ч наблюдается достаточно быстрая абсорбция молекул воды всеми образцами гидрогелей (1–4), о чем свидетельствует резкий скачок степени набухания, которая затем (12 ч) достигает равновесных значений. Показано, что наиболее высокой поглощающей

способностью обладает композит на основе ГЭА, АА и БГ, модифицированной МПТМС (7–7,5 г/г) (кривая 4).



1 – ГЭА+АА+БГУ (бentonитовая глина, активированная ультразвуком); 2 – полимерсиликат (ГЭА+Аам+АА +БГС (bentonитовая глина силанизированная МПТМС)); 3 – ГЭА+АА; 4 – гель (ГЭА+АА+БГ, модифицированная МПТМС)

Рисунок 21 –Кинетика набухания гидрогелей

Полимерный гидрогель, полученный из ГЭА и АА (кривая 3) среди исследованных соединений обладает самыми низкими показателями, хотя на начальной стадии (до 4 ч) у него наблюдалась самая быстрая степень набухания.

3.7 Получение комплексов ионов переходных металлов с полимерными гидрогелями

Особенный научный интерес и актуальность представляет проблема определение состава координационной сферы комплекса макромолекул – металл, специфика размещения металлических ионов относительно цепи и между цепями. Известно, что полимеры, содержащие и аминные, карбоксильные функциональные группы, могут образовывать несколько типов комплексов: с участием аминных или карбоксильных групп, а также смешанного типа. Существует несколько типов структур полимерметаллических комплексов, различающихся количеством функциональных групп поликислоты и полиоснования в координационной сфере иона металла.

Интерес к координационным соединениям различных металлов с макромолекулярными лигандами обусловлен возможным потенциальным применением данных комплексов в качестве катализаторов различных процессов. Роль полимерных носителей во многом определяется химическим составом, конфигурацией и конформацией цепных молекул, а знание их дает возможность выяснить влияние строения полимерного лиганда на каталитические свойства комплексов.

Комплексы ионов переходных металлов с полимеркомпозитами получали смешиванием предварительно набухших в полимеркомпозитов с раствором соли переходного металла. Для этого образец модифицированного гидрогеля массой 0,01 г заливали 10 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение суток. Затем к набухшему образцу геля добавили 10 мл 0,1 М раствора хлорида железа (III) и оставили на 2-4 ч до установления равновесия в системе

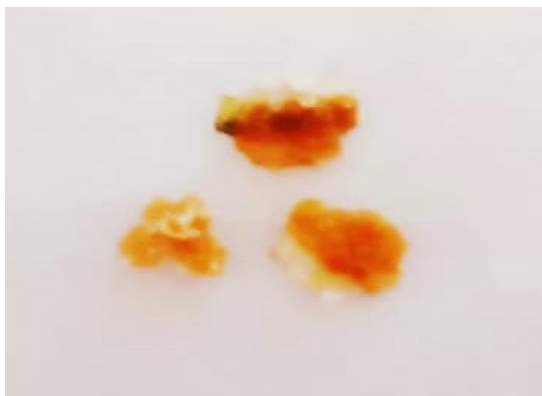
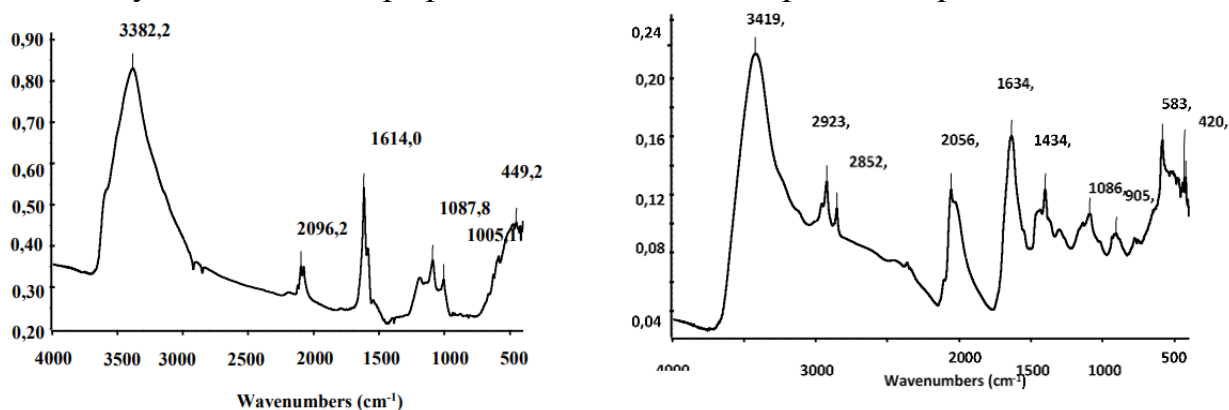


Рисунок 22– Фотография комплекса полимерного гидрогеля с Fe^{3+}



а – хлорида железа (III); б – комплекса полимера с Fe^{3+}

Рисунок 23–ИК спектры

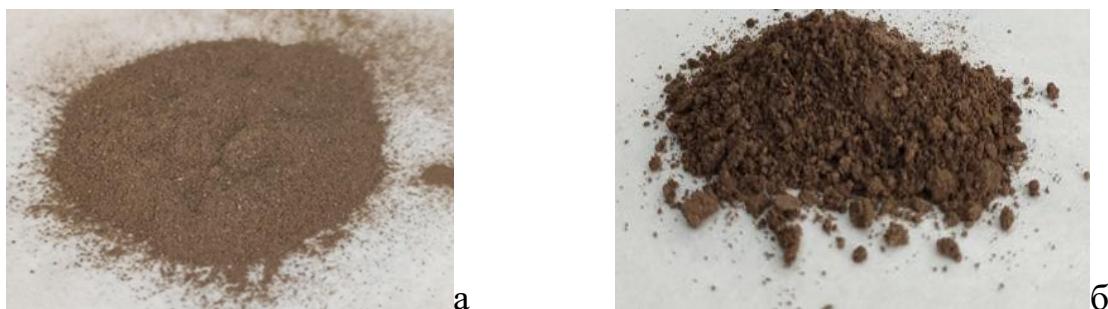
Об образовании комплекса можно судить по изменению положения и интенсивности полос поглощения в ИК спектрах исходных образцов соли металла и его полимерного комплекса (в соответствии с рисунками 22, 23). Появление характерной окраски и полосы в области 583 см^{-1} свидетельствуют об образовании комплекса с железом, так как эта полоса отвечает симметричным валентным колебаниям связи $\text{Fe}-\text{O}$ [103].

3.8 Исследование влияния гидрогелей на структуру почвы, всхожесть семян и рост растений

Изучено влияние гидрогелей на структуру почвы (в соответствии с рисунками 24). Предполагалось, что при добавлении гидрогеля произойдет улучшение физических свойств почвы, водо- и воздухопроницаемость и,

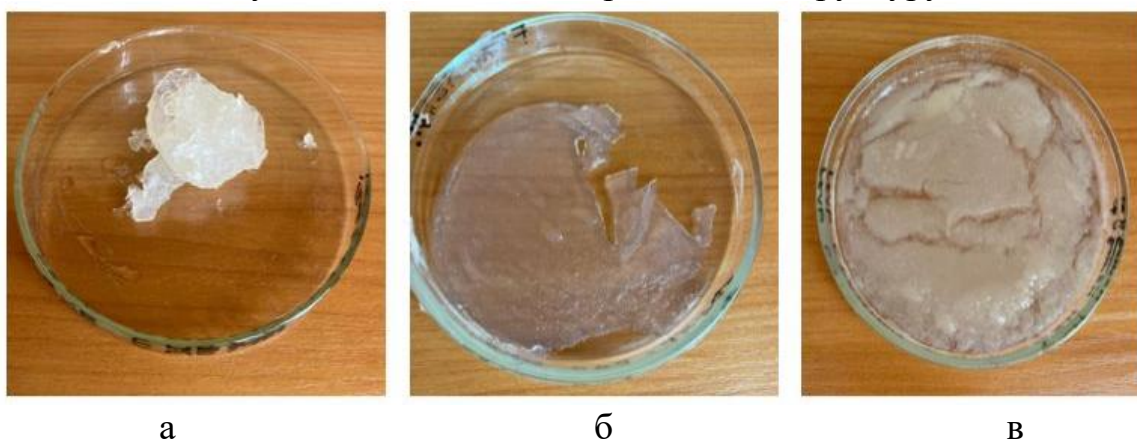
соответственно, аккумуляция влаги, что, в свою очередь, положительно скажется на увеличении биомассы растений.

На рисунке 30 показана почва, просеянная через сито диаметром 1 мм, и почва, перетертая с частично набухшим гелем (рисунок 24), взятые для проведения данного эксперимента. Как можно заметить, пылевидная структура почвы изменилась, почва стала более рыхлой, воздушной, снизилась ее плотность за счет появления дополнительного объема и пористости, и, как следствие, увеличилось ее кондиционирование.



а – почва, просеянная через сито 1 мм, б – почва с набухшим гидрогелем

Рисунок 24– Влияние гидрогелей на структуру почвы



а) 2-гидроксиэтилакрилата, агар-агара и силанизированной глины; б) 2-гидроксиэтилакрилата и агар-агара; в) 2-гидроксиэтилакрилата, агар-агара и немодифицированной глины

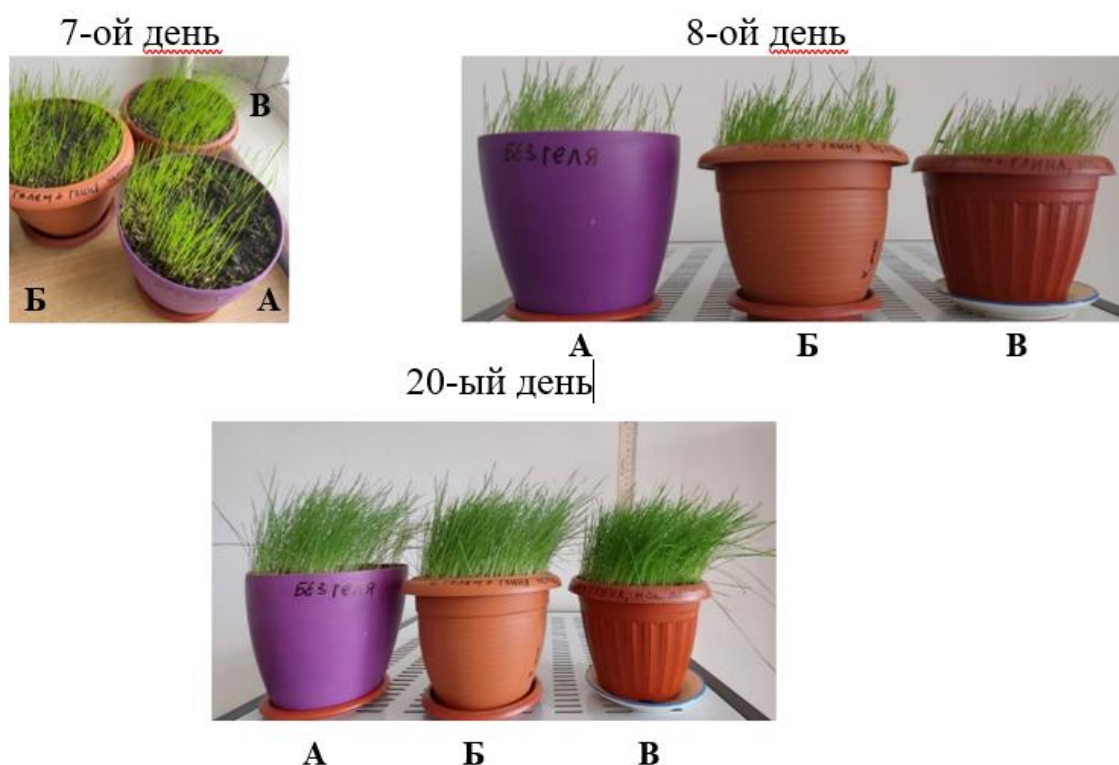
Рисунок 25– Фотографии набухших в воде полимерных гидрогелей на основе

Исследование влияния гидрогелей на всхожесть и рост растений проводили на семенах газонной травы. Эксперименты проводили при оптимальном поливе и в засушливых условиях на различных вариациях почв. Варианты – А) почва без добавок (контроль), Б) почва, в которую добавлен набухший в воде композит Аг-Аг+ГЭА+Таганская глина; В) в которую добавлен набухший в воде композит Аг-Аг+ГЭА+модифицированная МПТМС Таганская глина (0,0001 мас.% на сухой гидрогель).

Во время эксперимента по изучению биомассы растений в каждую емкость высевали смесь газонных трав (в каждый по 5 г) (рис.7).

В трех контейнерах созданы одинаковые условия посева культур и полива почвы. Рост растений наблюдали через определенные промежутки времени. На 5-й день появились первые ростки газонной травы. Особых различий в этот период не отмечено. Уже на 7-ой день отмечены различия во всхожести и росте растений. Наибольшая всхожесть и лучшее развитие растений наблюдались в контейнере с почвой, в которую добавлен полимерсиликат $\text{Ag-Ag+ГЭА+модифицированная МПТМС}$ Таганская глина (в соответствии с рисунком 26). Интенсивный рост растений отмечен на 14-ый и 20-ый день.

Таким образом, показано положительное влияние полимерсиликатных материалов на рост и развитие растений в результате улучшения структуры почв и аккумуляции влаги в почве с постепенным ее высвобождением.



А) почва без добавок (контроль); Б) с $\text{Ag-Ag+ГЭА+Таганская глина}$; В) $\text{Ag-Ag+ГЭА+модифицированная МПТМС}$ глина

Рисунок 26– Влияние внесения набухших гидрогелей на рост газонной травы

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1) На основании данных рентгенофазового анализа установлен состав глины Таганского месторождения.
- 2) Бентонитовая глина была очищена по методике Сало.
- 3) Проведена модификация Таганской бентонитовой глины 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом (МПТМС).
- 4) Рентгенофазовый анализом показано, что МПТМС проник в пористое пространство глины.
- 5) Проведена ультразвуковая активация Таганской глины.
- 6) Синтезированы полимеркомпозиты на основе 2-гидроксиэтилакрилата, агар-агара, немодифицированной, модифицированной МПТМС и активированной ультразвуком бентонитовых глин.
- 7) Определена степень набухания полученных гидрогелей и полимеркомпозитов в дистиллированной воде. Наибольшую степень набухания ($\alpha=8,8$) показала глина, модифицированная МПТМС.
- 8) Установлено, что синтезированные полимерные композиционные материалы композиты образуют комплексы с ионами Fe^{3+} .
- 9) Показано, что добавление в почву бентонитовой глины положительно влияет на ее структуру и рост газонной травы. При этом лучшие результаты были получены при использовании полимерного композита, включающего Таганскую глину, модифицированную МПТМС.
- 10) По результатам работы опубликованы 2 статьи в материалах международных конференций.

Оценка полноты решения поставленных задач. Экспериментальные задачи выполнены в полном объеме:

- 1) Получены новые научные знания о методах активации бентонитовых глин Казахстана.
- 2) Глины были исследованы с применением различных физико-химических методов анализа – рентгенофазового, ИК-Фурье спектроскопии и термогравиметрического. Результаты рентгенофазового анализа показали увеличение базального d-расстояния в монтмориллоните, содержащемся в бентонитовой глине, что свидетельствует о том, что произошла силанизация глины. С помощью Фурье-спектроскопии показано, что интенсивности полос, относящихся к валентным колебаниям Si-O и валентным колебаниям Si-O-Si, по отношению к интенсивностям полос Si-O-Mg и Si-O-Al в модифицированной глине увеличилось в сравнении с таковым в спектре немодифицированной глины. Это увеличение может быть обусловлено увеличением силоксановых групп $-(SiO)_n-$ в бентонитовой глине.
- 3) Получены органоминеральные композиции на основе акрилсодержащих мономеров, агара-агара и модифицированных бентонитовых глин.

4) Исследованы физико-химические свойства полученных органоминеральных композиций.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию полученных результатов. Полученные результаты могут быть использованы:

1) При целенаправленном поиске новых гидрогелевых органоминеральных композитов, обладающих влагоудерживающим и комплексообразующим действием, улучшающих структуру почв и благоприятно влияющих на рост растений;

2) Для расширения научных знаний по направленному поиску абсорбентов и структурообразователей почв для сельского хозяйства и очистки вод от тяжелых металлов посредством научных публикаций и презентаций докладов на республиканских и международных конференциях.

Оценка научного уровня выполненного исследования в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Работа по созданию полимерсиликатных композитов на основе производных акриловой кислоты проведена на высоком научно-теоретическом уровне, в основу ее легли сведения, известные из патентной и научно-технической литературы. Показано, что новые органоминеральные полимерные композиты на основе производных акриловой кислоты обладают хорошим влагоудерживающим и комплексообразующим действием, улучшают структуру почв и рост растений и могут применяться для очистки вод от ионов металлов.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АА –агар-агар
ААм–акриламид
АК – акриловая кислота
БГ – бентонитовая глина
БГС – бентонитовая глина силанизированная
БГУ – бентонитовая глина, обработанная ультразвуком
ВПС – взаимопроникающие полимерные сетки ()
ГЭА– 2-гидроксиэтилакрилат
ИКСФ – ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием
КГ–композитные гидрогели
МБА – N,N' -метиленбисакриламид
МГ – глина модифицированная
ММТ – монтмориллонит ()
МПТМС – метакрилоксипропилтриметоксисилан
МТ – монтмориллонит
НГ– глина немодифицированная
НКТР – нижняя критическая температура растворения
ОВС–окислительно-восстановительная система
ПИПАМ – поли-(N-изопропилакриламид)
ПАВ – поверхностно-активные вещества
РППА – радикальный механизм с переносом атома
ПСК–персульфат калия
ПСН –персульфат натрия
РЛА –рентгенолюминесцентный анализ
РФА–рентгенофазовый анализ
СА – сшивающий агент
СПЛ –сополимер
ТГА – термогравиметрический анализ
сек – секунда
т.кип. – температура кипения
т.пл. – температура плавления
ч – час

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Gulrez S.H, Al-Assaf S, Phillips G.O Hydrogels: methods of preparation, characterisation and applications. In book: Progress in molecular and environmental bioengineering—from analysis and modeling to technology applications / Carpi A (ed) - UK , Wrexham: Hydrocolloids Research Centre—2011. - 660 p.
- 2 Thakur V.K., Thakur M.K. Hydrogels. Recent Advances. - Singapore : Springer Nature Singapore Pte Ltd. - 2018. - 475 p.
- 3 Galaev I.Y., Mattiasson B. Smart polymers and what they could do in biotechnology and medicine. //Trends Biotechnol. — 1999. — V.17. — P. 335–340.
- 4 Ottenbrite R.M, Park K. Biomedical applications of hydrogels. - Springer, 2010. - 452 p.
- 5 Jaiswal M, Koul V. Assessment of multicomponent hydrogel scaffolds of poly(acrylic acid-2-hydroxy ethyl methacrylate)/gelatin for tissue engineering applications. // J. Biomater. Appl . – 2013.- V. 27. – N7. – P. 848–861
- 6 Mattiason B., Kumar A., Galaev I. Macroporous polymers. Production. Properties and Biotechnological. Biomedical Applications – CRC Press. Taylor and Francis group, 2009. – 532 p.
- 7 Kumar P., Ganure A.L., Subudhi B.B., Shukla S. Preparation and characterization of pH-sensitive methylmethacrylate-g-starch/hydroxypropylated starch hydrogels: in vitro and in vivo study on release of esomeprazole magnesium. // Drug Delivery Transl Res -2015.- V.5- P. 243–256.
- 8 Caykara T., Kucuktepe S., Turan E. Swelling characteristics of thermo-sensitive poly [(2-diethylaminoethyl methacrylate)-co-(N, N-dimethylacrylamide)] porous hydrogels. // Polym Int . – 2007.- V. 56 - P. 532–537.
- 9 Mahajan A., Aggarwal G. Smart polymers: innovations in novel drug delivery // Int. J. Drug Dev. Res. - 2011. - V. 3. - N 3. - P. 16–30.
- 10 Hurst G, Novakovic K. A facile in situ morphological characterization of smartgenipin-crosslinked chitosan-poly(vinyl pyrrolidone) hydrogels. // J. Mater Res. -2013.- V. 2- N17. -P. 2401–2408.
- 11 Hiremath J.N., Vishalakshi B. Evaluation of a pH-responsive guar gum-based hydrogel as adsorbent for cationic dyes: kinetic and modelling study. // Polym. Bull. –2015.- V. 72 –P. 3063-3081.
- 12 Khutoryanskaya O., Kenessoba Z., Mun G., Khutoryanskiy V. Designing Temperature-Responsive Biocompatible Copolymers and Hydrogels Based on 2-Hydroxyethyl(meth)acrylates. // Biomacromolecules. — 2008.- T. 9. - № 12. — - C. 3353–3361.
- 13 Feil H., Bae Y.H., Kim S.W. Mutual influence of pH and temperature on the swelling of ionizable and thermosensitive hydrogels.// Macromolecules. – 1992.- V. 25 –P. 5528–5530.

- 14 Philippova O. E., Hourdet D., Audebert R., Khokhlov A. R. Interaction of Hydrophobically Modified Poly(acrylic acid) Hydrogels with Ionic Surfactants. // *Macromolecules*.- 1996. - № 29. -P. 2822-2830.
- 15 Андреева А.М. Регулируемые наноструктуры в гидрогелях гидрофобно модифицированной полиакриловой кислоты. - Автореф.канд. хим. наук: - Москва: Институт элементоорганических соединений, 2005 - 28 с.
- 16 Мун Г.А., Нуркеева З.С., Хуторянский В.В., Кан В.А., Сергазиев А.Д., Шайхутдинов Е.М. Влияние гидрофобных взаимодействий на комплексообразующие свойства сополимеров простых виниловых эфиров. // *Высокомолекулярное соединение*. – 2001- Т.43. - № 10 . - С. 1867-1872.
- 17 Gupta K., Vermany K., Garg S. Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery.//*Drug Discovery Today*.- V. 7- № 10.–P. 569-579.
- 18 Vargue E., Usanmaz A. Polymerization of 2-Hydroxyethyl Acrylate in Bulk and Solution by Chemical Initiator and by ATRP Method.// *Journal of polymer Science . Part A. Polymer Chemistry*.-2005. – V. 43. - №. 17-P. 3957-3965.
- 19 Elgueta E., Rivas B. L., Mancisidor A., Nunez D., Dahrouch M. Hydrogels derived from 2-hydroxyethyl-methacrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, with ability to remove metal cations from wastewater.// *Polymer Bulletin*- 2019. -№76. –P.6503-6528.
- 20 Erdener K., Omer B.U., Dursun S. Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels.// *Eur Polym. J*-2000- V. 38.- P. 2133–2141
- 21 Yetimoglu E.K, Kahraman M.V, Ercan O. N-vinylpyrrolidone/acrylic acid/2- acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid based hydrogels: synthesis, characterization and their application in the removal of heavy metals. // *React Funct Polym* – 2007.-V. 67 – – P. 451–460.
- 22 Kharlampieva E., Erel-Unal I., Sukhishvili S.A. Amphoteric surface hydrogels derived from hydrogen-bonded multilayers: reversible loading of dyes and macromolecules. // *Langmuir*.-2007-V. 23 - №1 –P. 175–181.
- 23 Carranza V., Sherril A., Sanders J.,Arce P. Performance assessment of protein electrophoresis by using polyacrylamide hydrogel with porous structure modified with SDS micelles as template. // *Journal of Applied Polymer Science* – 2016.- V. 133. –№ 40 P. 2-9.
- 24 Кондауров Р.Г. Высокоселективные к иону лантана интергелевые системы - дисс. канд. хим наук – Алматы: КазНУ, 2016 - 147 с.
- 25 Miyata T . Gels and interpenetrating polymer networks. In book: *Supramolecular design for biological applications* ./ ed. Yui N. - CRC Press, Boca Raton , 2010 – P. 95–136.
- 26 Zhang Y., Wu F., Li M., Wang E. pH switching on-off semi-IPN hydrogel based on cross-linked poly(acrylamide-co-acrylic acid) and linear polyallylamine.// *Polymer*.-2005- V. 46. – P. 769–770.

- 27 Дубровский С.А. Набухание и упругость слабосшитых полимерных гидрогелей.- автореф. докт. физ-мат. наук. – Москва: институт химической физики им. Н.Н.Семенова , 2008-46 с.
- 28 Sakthivel M., Franklin D.S., Guhanathan S. Intelligent hydrogels for controlled drug delivery system: a review.// Int .J Front Sci Technol. – 2015-V. 3 - №2. – – P. 37–47.
- 29 Ganji F., Vasheghani-Farahani S., Vasheghani-Farahani E. Theoretical description of hydrogel swelling: a review.// Iran Polym J. – 2010-V. 19 - №5 –P. 275–298.
- 30 Qiu Y., Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery.// Adv. Drug Deliv Rev.-2001-V. 53 –P.321–339.
- 31 Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Физика в мире полимеров. – М.: Наука, 1989. – 208 с.
- 32 Vashist A., Vashist A., Gupta Y.K., Ahmad S. Recent advances in hydrogel based drugdelivery systems for the human body//J . Mat Chem. -2004 - V. 2 - № 2. –P. 147- 166.
- 33 Singh D., Zo S.M., Kumar A. and Han S.S. Engineering three-dimensional macroporous hydroxyethyl methacrylate-alginate-gelatin cryogel for growth and proliferation of lung epithelial cell. // J. Biomater. Sci.,Polym. Ed.- 2013- V 24. – № 1. – P. 1–17.
- 34 Gao D., Xu H, Philbert M.A., Kopelman R. Bio-eliminable Nano-hydrogels for Drug Delivery. // Nano Lett - 2008.- V. 8 – № 10. - 2008. – P. 3320–3324.
- 35 Jabeen S., Maswal M., Chat O.A., Rather G.M., Dar A.A . Rheological behaviour and Ibuprofen delivery applications of pH responsive composite alginate hydrogels. //Colloids Surf B Biointerfaces.- 2016.-V. 139. –P. 211–218.
- 36 Khan A., Othman M.B., Razak K.A., Akil H.M. Synthesis and physicochemical investigation of chitosan-PMAA-based dual-responsive hydrogels.// J Polym Res. – 2013.-V. 20. – P. 1–8.
- 37 Dragan E. S. , Perju M. M., Dinu M. V. Preparation and characterization of IPN composite hydrogels based on polyacrylamide and chitosan and their interaction with ionic dyes. // Carbohydrate Polymers- 2012.-V. 88.- P. 270–281.
- 38 Forster S., Antonietti M. Amphiphilic block copolymers in tructurecontrolled nanomaterial hybrids. // Adv. Mater. —1998-V. 10. — P. 217.
- 39 Yazdani-Pedram M., Retuert J., Quijada R. Hydrogels based on modified chitosan, 1 — Synthesis and swelling behavior of poly(acrylic acid) grafted chitosan// Macromol. Chem. Phys. 2000.- V. 201. —P. 923-930.
- 40 Huh K.M., Hashi J., Ooya T., Yui N. Synthesis and characterization of dextran grafted with poly(N-isopropylacrylamide-co- ,N- dimethylacrylamide. // Macromol. Chem. Phys. 2000.— V. 201 —P. 613-619.
- 41 Chauhan G.S, Kaur I, Misra B.N, Singha A.S, Kaith B.S. Modification of natural polymers: graft co-polymerisation of methyl methacrylate onto rayon

fibre initiated by ceric ions- a study in the swelling and thermal properties.// J Polym Mater. – 1999.-V. 16. – P. 245–252.

42 Mittal H., Mishra S.B., Mishra A.K., Kaith B.S., Jindal R., Kalia S. Preparation of poly (acrylamide-co-acrylic acid)-grafted gum and its flocculation and biodegradation studies.// Carbohydr Polym 2013. – V. 98 – P. 397–404.

43 Mittal H., Fosso-Kankeu E., Mishra S.B., Mishra A.K. Biosorption potential of gum ghatti-g-poly(acrylic acid) and susceptibility to biodegradation by *B. subtilis*. // Int. J Biol Macromol . –2013- V. 62– P. 370–378

44 Okay O .Macroporous copolymer networks// Prog Polym Sci- Vol. 25 – 2000. – P. 711–779.

45 Sato R., Noma R., Tokuyama H. Preparation of macroporous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels using a suspension–gelation method. // Eur. Polym J – 2015.-V. 66. – P. 91–97.

46 Dragan E. S. Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review.// Chem Eng J. – 2014.-V. 243.-P. 572–590.

47 Zhu W., Song H., Du K., Zeng H., Yao S. Rapid removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions by the macroporous poly(N, N-dimethylamino thyl methacrylate) hydrogels. // J. Appl Polym Sci . – 2013.-V. 128 –P. 2729–2735.

48 Dragan E. S., Cocarta A.I., Gierszewska M. Designing novel macroporous composite hydrogels based on methacrylic acid copolymers and chitosan and in vitro assessment of lysozyme controlled delivery.// Colloids Surf B: Biointerfaces-2016.- V. 139 – P. 33–41.

49 Apopei D.F., Dinu M.V., Trochimczuk A., Dragan E.S. Sorption isotherms of heavy metal ions onto semi-IPN cryogels based on polyacrylamide and anionically modified potato starch. // Ind Eng Chem Res – 2012.-V. 51. – P. 10462–10471.

50 Sahiner N., Demirci S., Sahiner M., Yilmaz S., Al-Lohedan H. The use of superporous p (3-acrylamidopropyl)trimethyl ammonium chloride cryogels for removal of toxic arsenate anions. // J Environ Manag – 2015.-V. 152 –P. 66–74.

51 Yan L., Chouw N., Jayaraman K. Flax fibre and its composites—a review// Compos. Part B Eng. – 2014- V. 56 - P. 296–317.

52 Saba N., Tahir P., Jawaaid M. A review on potentiality of nano filler/natural fiber filled polymer hybrid composite. // Polymers (Basel) - 2014.- V. 6 – P. 2247–2273.

53 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.

54 Vercelheze A. E., Fakhouri F. M., Dall’antônia L. H., Urbano A., Youssef A. E., Yamashita F., Mali S. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite.// Carbohydrate Polymers – 2012.-V. 87. –P. 1302–1310.

55 Saba N, Jawaaid M. , Asim m. Recent Advances in Nanoclay / in book: Nanoclay Reinforced Polymer Composites: Natural Fibre/Nanoclay Hybrid Composites. – Springer Science, 2016 - pp.1-28 .

- 56 Kord B. Nanofiller reinforcement effects on the thermal, dynamic mechanical, and morphological behavior of HDPE/rice husk flour composites // *BioResources*. – 2011-V. 6 – P. 1351–1358.
- 57 Gacitua W., Ballerini A., Zhang J. Polymer nanocomposites: Synthetic and natural fillers a review// *Maderas Cienc. Y Tecnol*- 2005 - V 7. –P. 159–178.
- 58 Morgan A.B. Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: A review of commercial and open literature systems. // *Polym. Adv. Technol.*- 2006. - V. 17 – P. 206 -217.
- 59 Chiou B.-S., Yee E., Wood D., Shey J., Glenn G., Orts W. Effects of Processing Conditions on Nanoclay Dispersion in Starch-Clay Nanocomposites.//*Cereal Chem.* –2006.- V. 83 – P. 300.
- 60 Ray S.S., Yamada K., Okamoto M., Ueda K. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology// *Polymer* –2003- V. 44 – P. 867 .
- 61 Alexandre M. , Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. // *Mater. Sci. Eng.*, - 2000- V. 28 –P. 1 – 63.
- 62 Park H.-M., Li X., Jin C.Z., Park C.Y., Cho W.J., Ha C.-S.. Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids // *Macromol. Mater. Eng.* – 2002-V. 287 – P. 553-558.
- 63 Moraes J. O., Muller C. M. , Laurindo J. B. Influence of the simultaneous addition of bentonite and cellulose fibers on the mechanical and barrier properties of starch composite-films.// *Food Science and Technology International*-2012- V. 18 – P. 35–45.
- 64 Zakir, M., Ashraf, U., Tian, T., Han, A., Qiao W., Jin X., Zhang M., Tsoi J., Matinlinna J.P. The role of silane coupling agents and universal primers in durable adhesion to dental restorative materials // A review. *Curr. Oral. Health. Rep.* –2016.-V.3. – P. 244–253.
- 65 Turri A., Levi. Formulation and properties of a model two-component nanocomposite coating from organophilic nanoclays.// *Jornal of polymer research.*- 2008. – V. 15. – N5. - P. 365-372.
- 66 Vaia R. A., Teukolsky R. K., Giannelis E. P. Effect of Matrix Viscosity on Clay Dispersion in Preparation of Polymer. Organoclay Nanocomposites. // *Chem. Mater.* -1994.- V. 6. – P. 1017-1022.
- 67 Mercier L. , Detellier C. Intercalation of tetraalkylammonium cations into smectites and its application to internal surface areas measurements. // *Clays Clay Miner.* 1994.- V.42. – P. 71-76.
- 68 Breakwell K. I., Homer J. M. , Lawrence A. M. , McWhinnie W. R. Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of impurities. // *Polyhedron* –1995.- V. 14 – P. 2511–2518.
- 69 Klapysa Z., Fujita T.N. Adsorption of dodecyl- and octadecyltrimethylammonium ions on a smectite and synthetic micas. // *Appl. Clay Sci.*- 2001.- V. 19 –P. 5-10.

- 70 Lee S-Y., Hanna M. Preparation and Characterization of Tapioca Starch-Poly(lactic acid)-Cloisite NA(+) Nanocomposite Foams. //Journal of app. Polymer Sci. -2008. – V. 110 – № 4. –P. 2337-2344.
- 71 Shameli K., Ahmad M.B., Yunus W.M., Ibrahim N.A., Gharayebi Y., Sedaghat, S. Synthesis of silver/montmorillonite nanocomposites using γ -irradiation //Int. J. Nanomed. -2010. -V 5. – P. 1067–1077.
- 72 Weiss J., Takhistov P., McClements D. J. Functional materials in food nanotechnology// Journal of Food Science. – 2006.- V. 71 –P. 107–116.
- 73 Alexandre B., Langevin D., Médéric P., Aubry T., Couderc H., Nguyen Q. T., Saiter A., Marais S. Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects// Journal of Membrane Science. – 2009.-V. 328 –P. 186–204.
- 74 Gusev A.A., Lusti H.R. Rational design of nanocomposites for barrier applications. // Adv. Mater.- 2001.- V. 21 – № 13.– P. 1641–1643.
- 75 Balasubramaniam V. M., Chinnan M. S., Mallikarjunan P., Philips R. D. The effect of edible film on oil uptake and moisture retention of deep-fat fried poultry product.// Journal of Food Process Engineering- 1997.-V. 20 – № 1. - P. 17- 29.
- 76 Baldwin E. A., Nisperos M. O., Chen X., Hagenmaier R. D. Improving storage life of cut apples and potato with edible coating. Postharvest Biology and Technology- 1996. - V. 9. - №2. –P. 151- 163.
- 77 Hamidabadi H.G., Rezvani Z., Bojnordi M.N., Shirinzadeh H., Seifalian A.M., Joghataei M.T., Razaghpour M., Alibakhshi A., Yazdanpanah A., Salimi M., Mozafari M., Urbanska A.M., Reis R.L., Kundu S.C., Gholipourmalekabadi M. Chitosan-intercalated montmorillonite/poly(vinyl alcohol) nanofibers as a platform to guide neuron-like differentiation of human dental pulp stem cells. // Appl. Mater. Interfaces – 2017.-V.5;9 - №13- P. 11392–11404.
- 78 Xu Y., Brittain W.J., Xue C., Eby R. K.. Effect of clay type on morphology and thermal stability of PMMA–claynanocomposites prepared by heterocoagulation method.// Polymer -2004-V. 45 - № 11. -P. 3735–3746.
- 79 Gao Z., Xie W., Hwu J.M., Wells L., Pan W-P. Synthesis and properties of polystyrene-montmorillonite nanocomposites by suspension polymerization // J. Therm Anal Cal. – 2001.-V. 64 – №2 - P.64–75.
- 80 Shen Z., Simon G.P., Cheng Y-B. Melt Intercalation of PMMA into Organically-Modified Layered Silicate. //Mater Res Soc Symp Proc.,- 1999. –V. 137– P. 42.
- 81 Alexandre B., Langevin D., Mederic P., Aubry T., Couderc H., Nguyen T., Saiter A., Marais S. Water barrier properties of polyamide 2/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects. // Journal of Membrane Science. – 2009.-V. 328 – №1-2. P. 186–204.
- 82 Cyras V.P., Manfredi L. B., Ton-That M. T., Vázquez A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films.// Carbohydratw Polymer-2008. - V. 73 - P. 55-63.

- 83 Adame D., Beall G.W..Direct measurement of the constrained polymer region in polyamide/clay nanocomposites and the implications for gas diffusion. // *Applied Clay Science*.-2009.- V. 42- P. 545–552.
- 84 Sorrentino A., Corradi G., Vittoria V. Potential perspective of bio-nanocomposites for food packaging application. // *Trends in Food Science and Technology*. – 2007. -V. 18. –P. 84-95.
- 85 Xie A., Yan W., Zeng X., Dai G., Tan S., Cai X., Wu T. Microstructure and Antibacterial Activity of Phosphonium Montmorillonites . // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. -2011.-V.32. - № 6. - P. 1936-1938.
- 86 Liu H. Clay nanopaper composites of nacre-like structure based on montmorillonite and cellulose nanofibers—Improvements due to chitosan addition// *Carbohydrate Polymers* –2011. - V. 87. – № 1. - P. 1591–1597.
- 87 Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. - М: Наука, 2015. - 490 с.
- 88 Azeredo H. M. Nanocomposites for food packaging applications. // *Food Research International* - 2009.-V. 42.– P. 1240–1253.
- 89 Бетехтин А.Г. Курс минералогии.- М: КДУ, 2007 – 709 с.
- 90 Сало Д.П., Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н. Высокодисперсные минералы в фармации и медицине. – Киев: Наукова Думка,1969. - 220 с.
- 91 Мазо М.А., Маневич М.И., Балабаев Н.К. Молекулярно-динамическое моделирование структуры и термомеханического поведения кристаллов монтмориллонита // *Российские нанотехнологии* - 2009.- Т. 4. - № 9-10. - 45 с.
- 92 Скрыбина О.А. Минералогический состав почв и почвообразующих пород . Учебное пособие.- Пермь: ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА» , 2010 - 120 с.
- 93 Zhang F. Q., Guo Z. J., Gao H., Li Y. Ch., Ren L., Shi L., Wang L.X. Synthesis and properties of sepiolite/poly (acrylic acid-coacrylamide) nanocomposites // *Polym. Bull.* - 2005.- V. 55. - № 6. -P. 419-428.
- 94 Galambos M. , Adamcova R., Roskopfova O. , Rajec P. Cesium sorption on bentonites and montmorillonite K10. // *J. Radioanal Nucl Chem.* - 2010.-№ 284. -P. 55–64.
- 95 Физико-химическая механика дисперсных минералов / Под общей редакцией Н.Н.Круглицкого - Киев: Изд. «Науковадумка», 1974. - 243с.
- 96 Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю., Симуров В.В. Ультразвук в химической технологии – Киев: УкрНИИТИ. – 49 с.
- 97 Ma P., Zhang S., Zhang M., Gu J., Zhang L., Sun Y., JiW., Fu Zh. Hydroxylated high-entropy alloy as highly efficient catalyst for electrochemical oxygen evolution reaction // *Science China Materials* – 2020.- V. 63.- P. 2613–2619.
- 98 Vargun E., Usanmaz A..Polymerization of 2-Hydroxyethyl Acrylate in Bulk and Solution by Chemical Initiator and by ATRP Method//*Polymer science* – 2005.- V. 43- № 17.-P. 3957 – 3965.

99 Zhunusbekova N., Iskakova T., Chinibayeva N., Kashakova G., Torekhan N., Tuiebakhova Z. Characterization of 2-Hydroxyethyl Acrylate - based three - Dimensional networks: Modification, Biocompatibility and Properties //Abs. XXVIII Inter. Conf. on Organometallic Chemistry.- 2018.- 15-20 July, Florence (Italy). –P. 268.

100 Elhefian E. . Preparation and Characterization of Chitosan/Agar Blended Films: Part 1. Chemical Structure and Morphology. // Journal of chemistry - 2012.-V. 9. -№ 3. – P.1431-1439.

101 Burnside S.D., Giannelis E.P. Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites.// Chem Mater-1995.- V. 7 –P. 597–600.

102 He H., Yang D., Yuan P., Shen W., Frost R. L. A novel organoclay with antibacterial activity prepared from montmorillonite and Chlorhexidini Acetas //Journal of colloid and interface science- 2006. - V. 297.- №1. -P. 235-243.

103 Morsali A., Hashemi L. Main Group Metal Coordination Polymers: Structures and Nanostructures. -USA: Scrivener Publishing LLC, Wiley, 2017.- 253 p.