



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) U (11) 6319  
(51) C08L 101/14 (2006.01)  
C08L 83/02 (2006.01)  
C08K 3/34 (2006.01)  
C08K 7/26 (2006.01)  
B01J 20/12 (2006.01)  
B01J 20/26 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21) 2021/0086.2

(22) 02.02.2021

(45) 13.08.2021, бюл. №32

(72) Жунусбекова Назым Маратовна; Чинибаева Нуржан Сарсенбаевна; Исакова Тыныштык Кадыровна; Кусаинова Гульсара Касымхановна; Худайбергенов Нурлан Сакенулы

(73) Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

(56) KZ 21859, 16.11.2009.

(54) **КОМПОЗИЦИОННЫЙ ГЕЛЬ С ИОНООБМЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

(57) Полезная модель относится к области химии композиционных материалов, в частности, к созданию полимер-глинистых систем с ионообменными свойствами и может быть использовано в области производства влагосорбентов, структурообразователей почв и биокатализаторов.

Создание полимер-глинистой композиции на основе агар-агара, 2- гидроксипропилакрилата и бентонитовой глины (Южно-Казахстанская область) с ионообменными характеристиками на основе разнородных по природе, дешевых биосовместимых и легко доступных материалов, расширению области применения данных композиций, достигается предлагаемой композицией с ионообменными

свойствами, включающей 2- гидроксипропилакрилат, бентонитовую глину, инициатор  $K_2S_2O_8$ , сшивающий агент N,N'-метилен-бис-акриламид  $[C_7H_{10}N_2O_2]$ , отличающейся тем, что дополнительно содержит агар-агар, в качестве бентонитовой глины - Дарбазинскую глину (Южно-Казахстанская область), в качестве инициатора используют окислительно-восстановительную систему персульфата натрия и персульфата калия  $[Na_2S_2O_8 - K_2S_2O_8]$ , при следующем соотношении в масс %: агар-агар - 0,14-0,3; 2-гидроксипропилакрилат - 15,07; глина - 69,8-75,35; персульфат натрия - 5,5-5,95; персульфат калия - 9,4-10,17; сшивающий агент N,N'-метилен-бис-акриламид  $[C_7H_{10}N_2O_2]$  - 0,07; вода - остальное.

Достижимый технический результат - снижение набухающей способности сорбента при сохранении сорбционной способности как в прототипе, придание биосовместимости за счет добавления агар-агара к 2- гидроксипропилакрилату, расширение области применения данных композиций и арсенала сорбентов для иммобилизации ионов металлов, биоразлагаемых влагосорбентов, структурообразователей почв, снижение себестоимости сорбента за счет использования бентонитовой глины местного происхождения (Южно-Казахстанская область).

(19) KZ (13) U (11) 6319

Полезная модель относится к области химии композиционных материалов, в частности, к созданию полимер-глинистых систем с ионообменными свойствами и может быть использована в области производства сорбентов для иммобилизации ионов металлов, катализаторов, биоразлагаемых влагосорбентов, структурообразователей почв.

Известен композиционный сорбент [Патент РФ №2331470, опубл. 20.08.2008, МПК В01J 20/26, В01J 20/16] на основе смеси метакриловой кислоты, гуанидина и бентонитовой глины для очистки и обеззараживания воды, включающий интеркалирование метакриловой кислоты в межслоевое пространство бентонитовой глины. Полученная композиция представляет собой твердую однородную массу, способную набухать в воде, и обладает свойствами эффективного фильтрующего материала, в том числе и в динамических условиях очистки воды. Ионообменные свойства композиции определяются как свойствами полимера полиамфолита, так и катионообменными свойствами бентонитовой глины. Результаты исследования сорбционных возможностей композиции по отношению ионов тяжелых металлов, показали степень извлечения (%): меди (II) - 98,3, свинца (II) - 86,08, кадмия (II) - 88,85.

Недостатком композиционного сорбента является высокая набухающая способность сорбента и его высокая стоимость.

Известен композиционный сорбент [Патент РК №29250, опубл. 15.12.2014, бюл. №12, МПК C02F 1/28, C02F 1/50, В01J 20/12, В01J 20/16, В01J 20/26, В01J 29/06] на основе полиакриламида и бентонитовой глины для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных и промышленных вод, полученный интеркалированием бентонитовой глины и мономера - акриламида.

Недостатком композиционного сорбента является сложность и длительность синтеза геля.

Наиболее близким к заявленной полезной модели является [Патент РК №21859, опубл. 16.11.2009, бюл. №11, МПК C08L 101/14, C08L 83/02, C08K 3/34, C08K 7/26, В01J 20/12, В01J 20/26] композиция гидроксиэтилакрилата и бентонитовой глины с сорбционными свойствами.

В качестве исходных материалов для синтеза композиции полимер-глинистого состава с сорбционными и пролонгационными свойствами использовали: мономер - 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) производства фирмы «Aldrich Chemical Co., USA» с содержанием основного продукта 99%, очищенный двукратной вакуумной перегонкой в токе аргона; бентонитовую глину (БГ) Манракского месторождения; а в качестве инициатора - персульфат калия  $K_2S_2O_8$  (ПСК), в качестве сшивающего агента  $N,N'$ -метилден-бис-акриламид  $[C_7H_{10}N_2O_2]$  (МБАА).

Композицию получали методом радикальной полимеризации раствора мономера с частицами бентонитовой глины в течение двух часов при температуре  $60^{\circ}C$  и далее 20 часов при  $25^{\circ}C$  в

воздушном термостате с предварительным диспергированием водной суспензии в течение 8 часов. Полученная полимер-глинистая композиция ГЭА-БГ - представляет собой однородный, каучукоподобный, не растворимый, способный к набуханию в воде композиционный гель бледно-розового цвета. Результаты исследований сорбционных возможностей композиции показаны по отношению к лекарственным веществам (ЛВ), где сорбция ЛВ А=60-75%, десорбция ЛВ W=25-40%.

Недостатком известного композиционного геля - прототипа является многостадийность и длительность технологических операций при синтезе геля и высокую набухаемую способность сорбента. К дополнительным недостаткам можно отнести отсутствие биосовместимости и ограниченное практическое использование полученных композиционных гелей.

Задача полезной модели состоит в создании полимер-глинистой композиции на основе агара, 2-гидроксиэтилакрилата и бентонитовой глины (Южно-Казахстанская область) с ионообменными характеристиками на основе разнородных по природе, дешевых биосовместимых и легко доступных материалов, расширении области применения данных композиций.

Достижимый технический результат - снижение набухающей способности сорбента при сохранении сорбционной способности как в прототипе, обеспечение биосовместимости за счет добавления агара-агара к 2- гидроксиэтилакрилату, расширение области применения данных композиций и арсенала влагосорбентов, сорбентов для иммобилизации ионов металлов, снижение себестоимости сорбента за счет использования бентонитовой глины (Южно-Казахстанская область).

Технический результат достигается предлагаемой композицией с ионообменными свойствами, включающей 2-гидроксиэтилакрилат, бентонитовую глину, инициатор  $K_2S_2O_8$ , сшивающий агент  $N,N'$ -метилден- бис-акриламид  $[C_7H_{10}N_2O_2]$ , но в отличие от известной дополнительно введен агар-агар, в качестве бентонитовой глины она содержит Дарбазинскую глину (Южно-Казахстанская область), в качестве инициатора использована окислительно-восстановительная система персульфата натрия и персульфата калия  $[Na_2S_2O_8 - K_2S_2O_8]$ , при следующем соотношении в масс %:

агар-агар - 0,14-0,3; 2-гидроксиэтилакрилат - 15,07; глина - 69,8-75,35; персульфат натрия - 5,5-5,95; персульфат калия - 9,4-10,17; сшивающий агент  $N,N'$ -метилден-бис-акриламид  $[C_7H_{10}N_2O_2]$ , - 0,07; вода - остальное.

В качестве сырьевых материалов для синтеза композиции полимер-глинистого состава с ионообменными свойствами используют:

Биополимер - агар-агар (Titan Biotech, Индия). Агар-агар растворяли в воде при  $83-85^{\circ}C$ . При последующем охлаждении раствора с концентрацией более 0,5% до  $35-40^{\circ}C$  образовывался гидрогель.

Мономер - 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) производства фирмы (Aldrich Chemical Co.) с содержанием основного продукта 99% очищали двукратной вакуумной перегонкой в токе аргона.

Отечественная бентонитовая глина (БГ) Дарбазинского месторождения (Южно-Казахстанская область). В таблице 1 представлен вещественный состав сырьевого материала.

Таблица 1

Вещественный состав «Дарбазинской глины» до активации

Содержание компонентов, масс.%							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	п.п.п
60,51	16,06	6,43	1,27	2,23	2,41	1,2	10

По результатам рентгенофазового анализа (ДРОН-4-07) в исследуемой бентонитовой глине определены основные компоненты исследуемого материала, которыми является диоксид кремния, составляющий 60,51 масс.% являющийся главным компонентом почти всех земных горных пород. Помимо этого, имеются и другие составляющие, содержание которых указано в таблице. Известно, что лучшими технологическими свойствами обладают бентониты, в составе которых содержатся преимущественно обменные катионы натрия, в нашем случае катионы натрия содержатся в виде оксида натрия (2,41 масс.%). С целью увеличения содержания обменных подвижных катионов и увеличения сорбционной емкости, слоистые силикаты предварительно активировались 5% раствором карбоната натрия, способствующего обогащению катионами более подвижного элемента перед синтезом полимерной композиции.

В качестве инициатора - окислительно-восстановительная система (ОВС), включающая персульфат натрия и персульфат калия [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> - K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>], в качестве сшивающего агента N,N'-метилен-бис-акриламид [C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], (МБАА, молекулярной массы - 154,2).

Биополимер - агар-агар. Уникальными свойствами агар-агара являются способность давать плотные гели, достаточно высокая вязкость при низких концентрациях, способность агар-агара связывать и прочно удерживать ионы различных металлов (никеля и свинец), высокая проникающая способность, биодоступность, значительная биоагдезия, пролонгирующий эффект, отсутствие раздражающих свойств, не токсичность, биосовместимость, устойчивость к стерилизации, термообратимость, прозрачность, отсутствие вкуса и аромата. Кроме этого, он может быть получен в различных формах: в виде гидрогеля, ксерогеля, аэрогеля, порошка, тонких пленок и многих других. Все эти особенности агар-агара позволяют находить ему множество приложений в биотехнологии, биоинженерии и медицине.

2-Гидроксиэтилакрилат является одним из гидрофильных мономеров акрилатного типа, широко применяемых при получении водорастворимых полимеров, привитых полимеров и гидрогелей.

Неорганический полимер БГ с изученной адсорбционной способностью, имеющий слоистое строение широко применяется в качестве наполнителя, так как обладает полезными свойствами, как не токсичность, высокопластичность, сорбционная емкость, а также характеризуется низкой стоимостью и большими запасами. Все указанные свойства обеспечивают широкое использование БГ в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. Так глины Дарбазинского месторождения, нашли самое широкое применение в различных отраслях промышленности: при каталитическом крекинге нефти, очистке нефтяных продуктов, для изготовления высококачественных буровых растворов, производства керамзита, для очистки растительных масел, очистки сточных вод, предотвращения потери воды в ирригационных системах, сохранения влаги в почвах и др.

Предлагаемая полимерная композиция обладает свойствами, отличающимися от свойств, отдельно входящих в него компонентов и их структуры.

Состав и природа взаимодействия компонентов, полученных композиций, определены методом равновесного набухания в водно-солевых растворах и подтверждена методом ИК-спектроскопии на спектрометре Nicolet FTIR 5700 (Thermo Electron Corporation, США) с использованием КВг (фигура 1).

Для исследования морфологии поверхности и пористой структуры гидрогелей нами был использован метод растровой микроскопии, использующий для их освещения электроны (фигура 2).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C снимали на спектрометре JNM-ECA Jeol 400 (частота 399,78 и 100,53 МГц соответственно) с использованием растворителя D<sub>2</sub>O. Химически сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя (фигура 3).

Синтез композиционных гелей, содержащих частицы глины, проводили путем радикальной интеркаляционной полимеризации следующим образом:

Пример 1 Готовится водная суспензия активированной бентонитовой глины 69,8 масс.% путем перемешивания на магнитной мешалке в течение 1 часа, после чего к суспензии добавляют

предварительно приготовленный раствор агар-агара 0,14 масс.% и 2-гидроксиэтилакрилата 15,07 масс.%, и продолжают перемешивание в течение еще 2-х часов. Далее суспензию нагревают до 60°C и добавляют к ней сшивающий агент 0,07 масс.% МБАА, инициатор (ОВС) персульфата натрия 5,5 и персульфата калия 9,4 масс.% соответственно и воду 0,04 масс.%. После этого суспензию разливают в цилиндры и продувают в течение 15-20 минут потоком аргона и запаивают. Радикальную полимеризацию проводят в течение 1 часа при 70°C и далее 6 часов при 25°C в воздушном термостате. Композицию, полученную в виде геля, многократно промывают большим количеством - дистиллированной воды от не прореагировавших реагентов в течение 2-3 недель до постоянных значений pH. Чистоту промывки контролируют качественной реакцией бромной водой. После промывания, образцам гелей предавали формы дисков и высушивали на тефлоновой поверхности при комнатной температуре до постоянной массы. Высушенные гели измельчали в фарфоровых ступах до фракции с размером частиц <0,1 мм. Полученный композиционный гель агар-агара, 2-гидроксиэтилакрилата и бентонитовой глины - однородный, не растворимый, набухающий в воде композиционный гель бледно-желтого цвета благодаря частицам бентонитовой глины, с гладкой поверхностью.

Пример 2: Синтез композиционного геля проводят согласно примеру 1, отличающийся тем, что содержание агар-агара составляет 0,3 масс.%, бентонитовой глины 75,35%, инициатора (ОВС) персульфата натрия - 5,95 и персульфата калия - 10,17 масс.% соответственно, воды 0,06 масс.%. Полученный композиционный гель агар-агара, 2-гидроксиэтилакрилата и бентонитовой глины - однородный, нерастворимый, набухающий в воде композиционный гель бледно-желтого цвета благодаря частицам бентонитовой глины, с гладкой поверхностью.

Фигура 1 - ИК-спектры агар-агара (1) для сравнения и композиционного геля.

Фигура 2 - SEM композиционного геля.

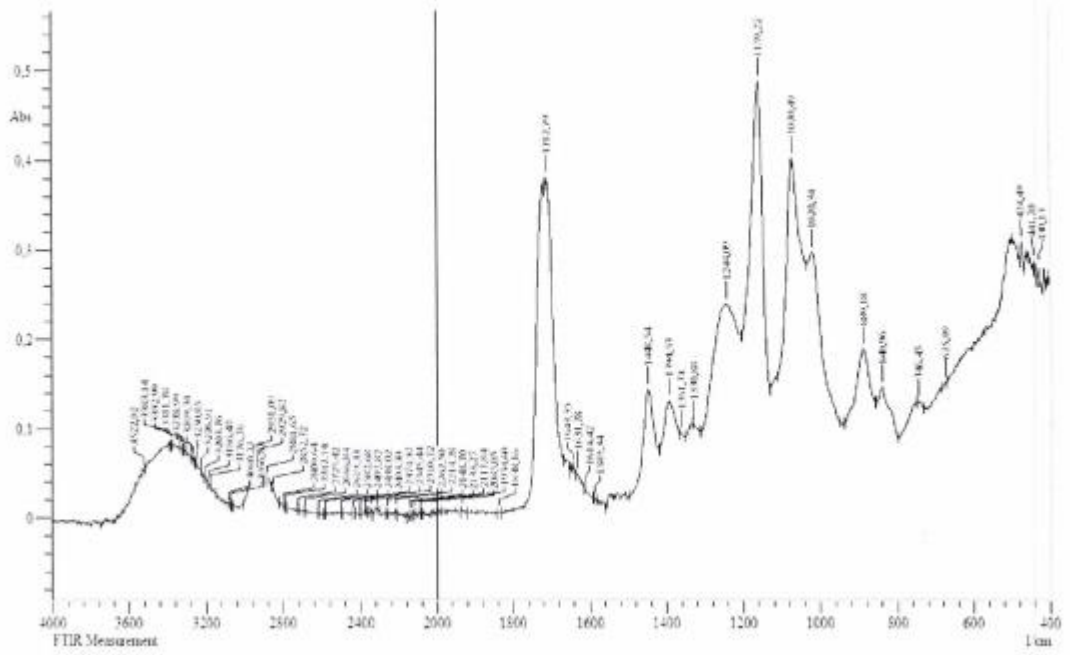
Фигура 3 - Спектры <sup>1</sup>H ЯМР композиционного геля.

В результате проведенного комплексного исследования, установлено, что полимерная композиция обладает структурой, отличающейся от структуры отдельно входящих в него компонентов (фиг.1, 3), однородная композиция обладает пористой структурой (фиг.2), что объясняет ее ионообменные свойства и способность к иммобилизации различных веществ, включая ионы металлов. Присутствие агар-агара и глины в композиционном геле обеспечивает наличие таких свойств, как биосовместимость, биоразлагаемость и регулируемое изменение гидродинамических размеров сетки геля, в связи с чем проявляется возможность расширить область применения композиционных гелей в области химической инженерии и биотехнологии при создании сорбентов для иммобилизации ионов металлов, катализаторов, биоразлагаемых влагосорбентов, структурообразователей почв.

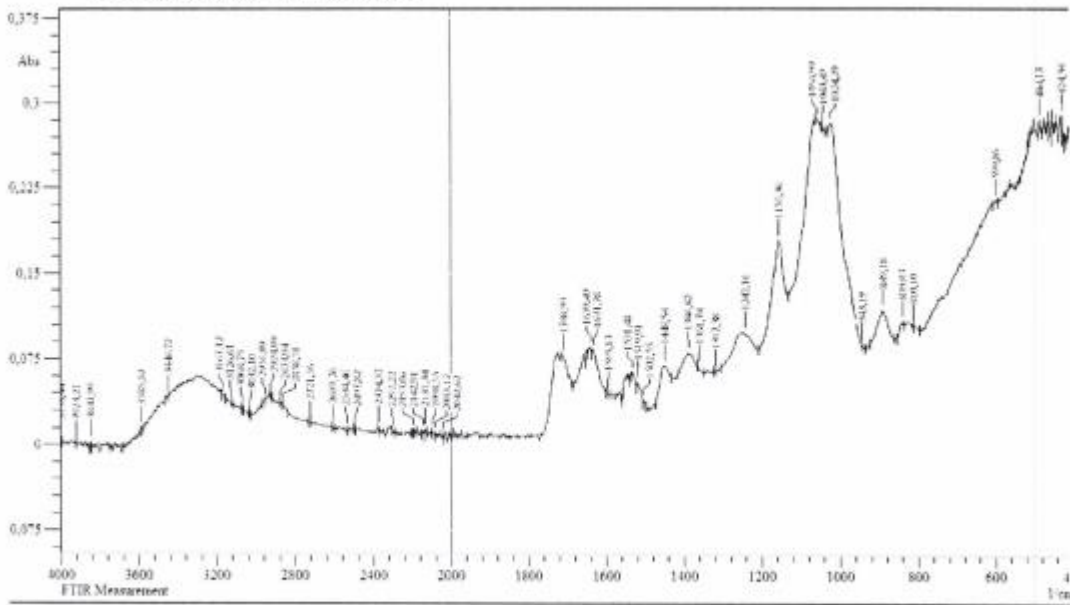
### ФОРМУЛА ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ

Композиционный гель с ионообменными свойствами, включающий 2-гидроксиэтилакрилат, бентонитовую глину, инициатор  $K_2S_2O_8$ , сшивающий агент  $N,N'$ -метилен-бис-акриламид  $[C_7H_{10}N_2O_2]$ , отличающийся тем, что дополнительно содержит агар-агар, в качестве бентонитовой глины - Дарбазинскую глину (Южно-Казахстанская область), в качестве инициатора используют окислительно-восстановительную систему персульфата натрия и персульфата калия  $[Na_2S_2O_8-K_2S_2O_8]$ , при следующем соотношении в масс %:

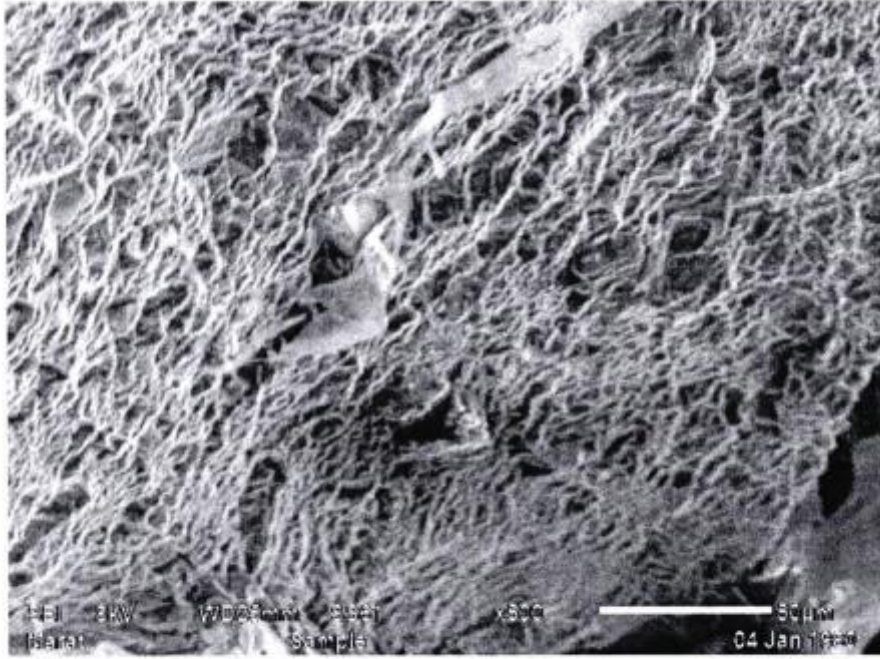
агар-агар	0,14-0,3
2-гидроксиэтилакрилат	15,07
глина	69,8-75,35
персульфат натрия	5,5-5,95
персульфат калия	9,4-10,17
сшивающий агент $N,N'$ -метилен-бис-акриламид $[C_7H_{10}N_2O_2]$	0,07
вода	остальное.



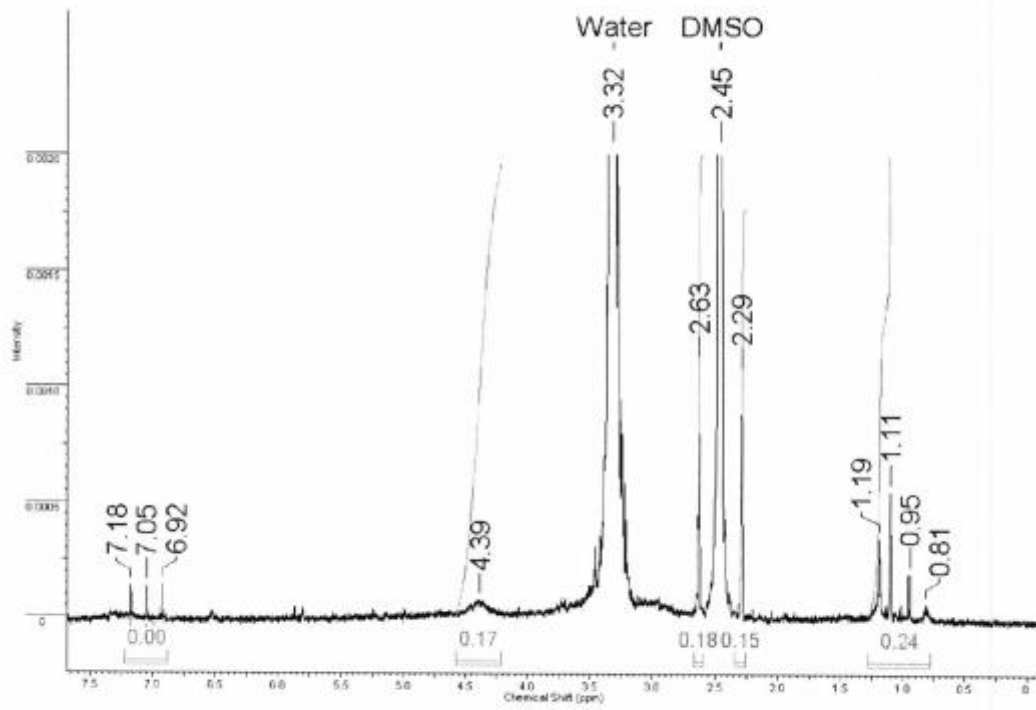
КОМПОЗИЦИОННЫЙ ГЕЛЬ



Фигура 1



Фигура 2



Фигура 3