



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) U (11) 4586
(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) 2019/0525.2

(22) 10.06.2019

(45) 12.06.2020, бюл. №23

(72) Жунусбекова Назым Маратовна; Чинибаева Нуржан Сарсенбаевна; Исакова Тыныштык Кадыровна; Кусаинова Гульсара Касымхановна; Туйебахова Зоя Каимовна; Исаков Ринат Маратович

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

(56) KZ 21859 A4, 16.11.2009 г.

(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 биокатализаторов.

Создание полимер-глинистой композиции на основе хитозана, 2- гидроксипропилакрилата 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, достигается предлагаемой композицией на основе 2-

гидроксипропилакрилата и бентонитовой глины с сорбционными свойствами, включающей неионогенный мономер, бентонитовую глину, инициатор, сшивающий агент, но в отличие от известного, в качестве бентонитовой глины используют Дарбазинскую глину (Южно-Казахстанская область), в качестве инициатора используют окислительно-восстановительную систему персульфата натрия и персульфата калия, с добавлением хитозана при следующем соотношении в масс. %: хитозан - 0.14-0.3; 2-гидроксипропилакрилат - 15.07; бентонитовая глина-69.8- 75.35; окислительно-восстановительная система персульфата натрия - 5.5-5.95 и персульфата калия - 9.4-10.17; сшивающий агент N,N'-метилена-бис-акриламид [C₇H₁₀N₂O₂] - 0.07; вода - остальное.

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

(19) KZ (13) U (11) 4586

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 биокатализаторов.

Известен композиционный сорбент [Патент РФ №2331470, опубл. 20.08.2008, МПК В01J 20/26, 20/16,]. на основе смеси метакриловой кислоты, гуанидина и бентонитовой глины для очистки и обеззараживания воды, включающий интеркалирование метакриловой кислоты (непредельная карбоновая кислота) 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.

К недостаткам вышеприведенного способа получения композиционного сорбента можно отнести высокую набухающую способность сорбента, использование соединений с высокой стоимостью и их дефицитность.

Известен композиционный сорбент. [Патент РК №29250, опубл. 15.12.2014, бюл. №12, МПК C02F 1/28, C02F 1/50, B01J 20/12, B01J 20/16, B01J 20/26, B01J 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. В работе представлены результаты равновесного набухания гелей в водно-солевых растворах в зависимости от содержания бентонитовой глины в составе композиции, спектрофотометрические методы исследования.

К недостаткам вышеприведенного способа можно отнести сложность и длительность процесса при синтезе геля.

Наиболее близким к заявленной модели является [Патент РК №21859, опубл. 16.11.2009, бюл. № 11, МПК C08L 101/14, C08L 83/02, C08K 3/34, C08K 7/26, B01J 20/12, B01J 20/26]. композиция гидроксиэтилакрилата и бентонитовой глины с сорбционными свойствами.

Исходными материалами для синтеза композиции полимер-глинистого состава с сорбционными и пролонгационными свойствами используют: Мономер - 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) производства фирмы «Aldrich Chemical Co., USA» с содержанием основного продукта 99% очищали двукратной вакуумной перегонкой в токе аргона. Отечественная бентонитовая глина (БГ) Манракского месторождения. В качестве инициатора - персульфат калия $K_2S_2O_8$ (ПСК), в

качестве сшивающего агента N,N' - метилен-бис-акриламид $[C_7H_{10}N_2O_2]$ (МБАА).

Композицию синтезировали методом радикальной полимеризации раствора мономера с частицами бентонитовой глины в течение двух часов при температуре 60°C и далее 20 часов при 25°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 $A=60-75\%$, десорбция ЛВ $W=25-40\%$.

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

Задача изобретения состоит в создании полимер-глинистой композиции на основе хитозана, 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, придание биосовместимости за счет добавления хитозана к 2- гидроксизтилакрилату, расширение области применения данных композиций и арсенала сорбентов для иммобилизации ионов металлов, снижение себестоимости сорбента за счет использования бентонитовой глины местного происхождения (Южно-Казахстанская область).

Технический результат достигается предлагаемой композицией на основе 2-гидроксиэтилакрилата и бентонитовой глины с сорбционными свойствами, включающей неионогенный мономер, бентонитовую глину, инициатор, сшивающий агент, но в отличие от известного, в качестве бентонитовой глины используют Дарбазинскую глину (Южно-Казахстанская область), в качестве инициатора используют окислительно восстановительную систему персульфата натрия и персульфата калия, с добавлением хитозана при следующем соотношении в масс. %: хитозан - 0.14-0.3; 2-гидроксиэтилакрилат - 15.07; бентонитовая глина - 69.8-75.35; окислительно-восстановительная система персульфата натрия - 5.5-5.95 и персульфата калия - 9.4-10.17; сшивающий агент N,N' -метилен-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 - хитозан (Aldrich Chemical Co.), переводили в водорастворимую форму посредством обработки 5% уксусной кислотой;

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 ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ 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 персульфата натрия и персульфата калия [Na₂S₂O₈ – K₂S₂O₈]В (ОВС), в качестве сшивающего агента N,N'-метилден-бис-акриламид [C₇H₁₀N₂O₂] (МБАА, молекулярной массы - 154,2).

Биополимер - хитозан содержит в себе большое количество свободных аминогрупп, что позволяет ему связывать ионы водорода и приобретать избыточный положительный заряд, что объясняет свойство хитозана, как хорошего анионита, а также способность хитозана связывать и прочно удерживать ионы различных металлов. Хитозан способен образовывать большое количество водородных связей, за счет чего обладает свойством связывать большое количество органических водорастворимых веществ (бактериальные токсины и токсины, образующиеся в процессе пищеварения). В растворённом виде хитозан обладает большим сорбирующим эффектом, чем в нерастворенном. Хитозан обладает рядом уникальных физических свойств: биосовместимость, нетоксичность, антимикробная активность и другие. Кроме этого, он может быть получен в различных формах, а именно: в виде гидрогеля, ксерогеля, аэрогеля, порошка, тонких пленок и многих других. Также хитозан является универсальным сорбентом. Все эти

особенности хитозана 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 нетоксичность, 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.

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 KBr (фиг.1)

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

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C снимали на спектрометре JNM-ECA Jeol 400 (частота 399.78 и 100.53 МГц соответственно) с использованием растворителя D₂O. Химически сдвиги измерены

относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя (фиг.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 хитозана 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 тefлоновой поверхности при комнатной температуре до постоянной массы. Высушенные гели измельчали в фарфоровых ступах до фракции с размером частиц <0,1 мм. Полученный композиционный гель хитозана, 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 хитозана 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 хитозана, 2-гидроксиэтилакрилата и бентонитовой глины - однородный, не растворимый, набухающий в воде

композиционный гель бледно-желтого цвета благодаря частицам бентонитовой глины, с гладкой поверхностью.

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

Фигура 2 - SEM композиционного геля.

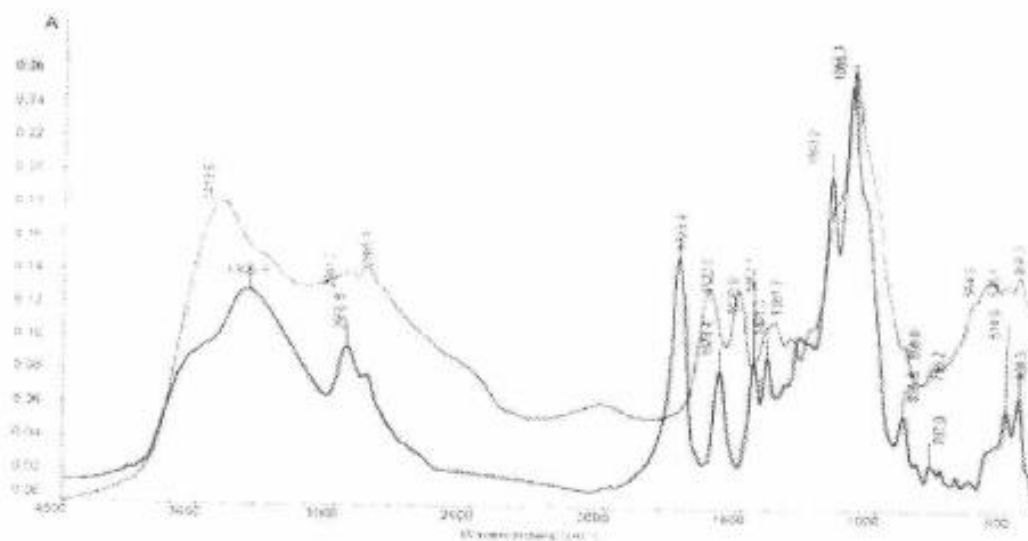
Фигура 3 - Спектры ^1H ЯМР композиционного геля.

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 хитозана 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 биоразлагаемых катализаторов.

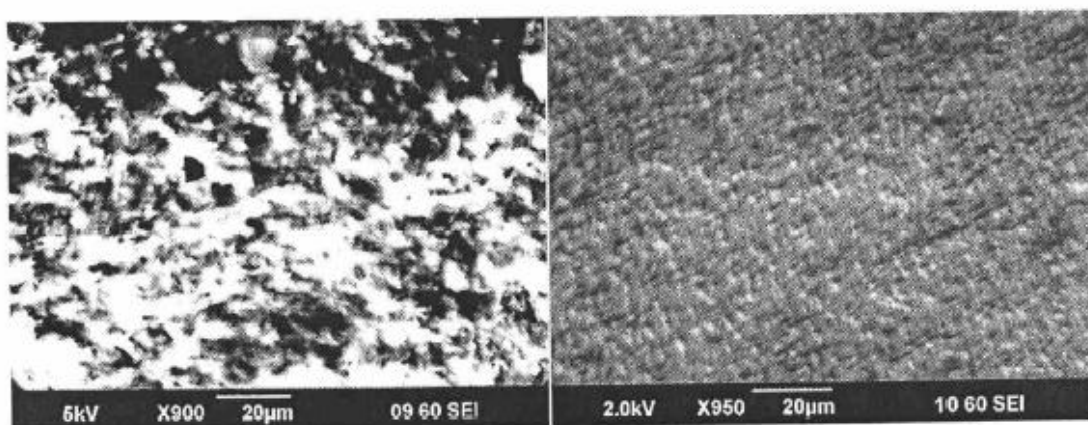
ФОРМУЛА ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ

Композиционный гель с ионообменными свойствами, включающий 2- гидроксизтилакрилат, бентонитовую глину, инициатор, сшивающий агент, **отличающийся** тем, что в качестве бентонитовой глины используют Дарбазинскую глину (Южно-Казахстанская область), в качестве инициатора используют окислительно-восстановительную систему персульфата натрия и персульфата калия $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ и дополнительно содержит хитозан при следующем соотношении в масс %:

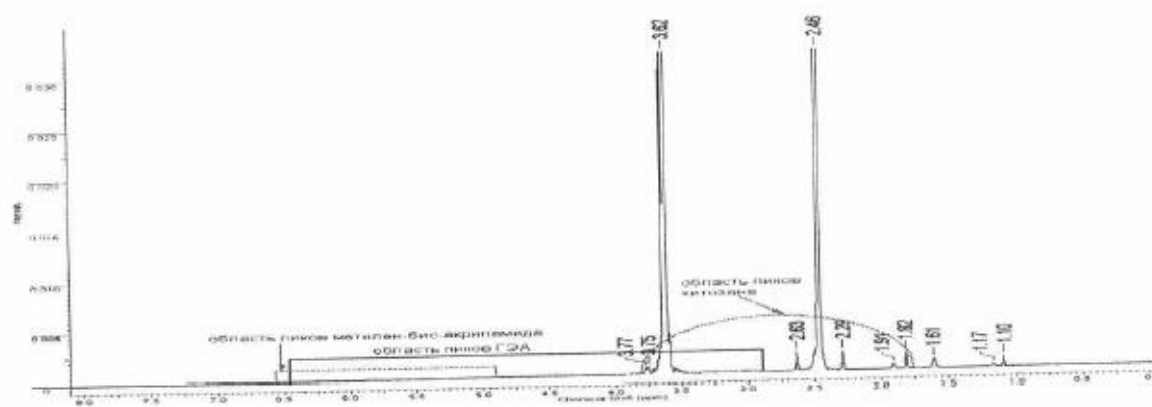
- хитозан -0,14-0,3;
- 2-гидроксиэтилакрилат -15,07;
- бентонитовая глина - 69,8-75,35;
- окислительно-восстановительная система персульфата натрия - 5,5-5,95
- персульфата калия - 9,4-10,17;
- сшивающий агент N,N'
- метилен-бис-акриламид $[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2]$ - 0,07;
- вода - остальное.



Фигура 1



Фигура 2



Фигура 3

Верстка Э. Жетписбаева
Корректор Г. Косанова