

СУПЕРПОГЛИНАЛЬНІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ КОМПОЗИТИ, ЩО МІСТЯТЬ ПРИРОДНИЙ ПОЛІСАХАРИД

Створено суперпоглинальні органо-неорганічні композити, які містять природний полісахарид. Дослідження кінетики водопоглинання та сорбції парів різних розчинників показало, що введення полісахариду сприяє підвищенню сорбційної ємності композитів. При цьому сорбційна ємність стосовно органічних розчинників є вищою, що обумовлено наявністю значної кількості полімерної матриці у складі композитів. Введення жорстколанцюгових полімерів дає змогу регулювати процеси сорбції та прогнозувати властивості органо-неорганічних композитів.

Ключові слова: суперпоглинальні композити, природний полісахарид, сорбційна ємність, органо-неорганічні композити.

Вступ

Органо-неорганічні композиційні (ОНК) матеріали вже давно стали синонімом технічного прогресу і їх перспективність ні в кого не викликає сумнівів. Такі композити мають поліпшені або навіть нові властивості порівняно з чистими полімерами. Композити на основі ОНК, які містять у своєму складі наповнювачі, що визначають ті чи інші властивості матеріалів, досить поширені. Введення в ОНК наповнювачів може підвищити їхні механічні, термічні властивості, а також уможливити сорбцію як води, так і розчинників [1]. Фізична модифікація є технічно простим, економічним та екологічним шляхом цілеспрямованого регулювання структури та властивостей ОНК. На перший план виходить потреба підібрати наповнювачі, які сприятимуть поглинанню та утримуванню води зразками ОНК. Такі матеріали можна назвати суперпоглинальними – ліофільними – полімерами (ОНК з високою сорбційною ємністю).

Ліофільні композити здатні поглинати велику кількість води, особливо дистильованої [2], а також сорбувати фізіологічні розчини та розчинники [3; 4]. Композити з високою сорбційною ємністю застосовують у фармацевтичній промисловості та сільському господарстві [5]. Визначальним фактором при виборі наповнювачів є екологічна безпека, оскільки всі відомі ліофільні матеріали створені на основі поліакрилової кислоти та поліакриламідів, що викликає забруднення навколишнього середовища та обмежує сферу застосування таких ОНК. На відміну від композитів на основі синтетичних поглинальних наповнювачів, введення природних полісахаридів надає низку переваг, таких як біосумісність та біодеструкція, а також доступність матеріалів. Відомі матеріали з такими

полісахаридами, як хітозан, карбоксиметилцелюлоза, пектин, що використовували як гідрогелі ліофільних матеріалів у різних галузях промисловості [6–13]. На сорбційну ємність впливає багато чинників – це і природа наповнювача, і полімерна матриця ОНК.

Метою роботи було створення органо-неорганічних ліофільних композицій, здатних необмежено поглинати розчини та пари розчинників, та дослідження впливу природи полімерної матриці на сорбційні властивості створених ОНК.

Матеріали і методи досліджень

Для розробки органо-неорганічних композитів (ОНК), що характеризуються високою ліофільністю, були синтезовані композити на основі органічного та неорганічного олігомерів. Вихідним реагентом для органічної матриці обрано макродіізоціанат (МДІ) на основі 2,4-толуїлдіізоціанату (35/65) і лінійного олігопропіленгліколю марки ППГ-1052 у співвідношенні 2:1; вміст ізоціанатних груп у МДІ становив 0,05 мас.ч. Як вихідний компонент для неорганічної складової ОНК використовували водний розчин силікату натрію (СН) загального складу $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$. Силікатний модуль (відношення m:n) дорівнював 3,1; масова частка вільної води – 52 %. Вміст неорганічного компонента у вихідній реакційній суміші становив 30 мас. %. Як модифікатор використовували полісахарид рослинного походження – агар-агар. Основу агар-агару становить агароза, молекула якої – це послідовна структура дисахариду, що побудована з D-галактози та 3,6-ангідридо-L-галактози. Для роботи готували 15 %-ий розчин агар-агару у СН. Зразки ОНК отримували шляхом змішування органічної складової з неорганічною

модифікованою складовою до гомогенного стану з наступним формуванням у вигляді плівок у тефлоновій формі. Співвідношення МДІ:СН становило 70:30 мас.ч., вміст модифікатора у композиті – близько 1,5 % від маси реакційної суміші. Затвердіння композицій проводили на повітрі за нормальних умов.

Дослідження сорбційної ємності синтезованих ОНК відносно води проводили шляхом експозиції зразків композитів у дистильованій воді при кімнатній температурі за ГОСТом 4650-80. Відносну кількість сорбованої води Δm_t за час експозиції t визначали зі співвідношення (%):

$$\Delta m_t = \frac{M_t - M_0}{M_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де M_t – маса зразка після витримання у воді протягом часу t , M_0 – початкова маса сухого зразка.

Для дослідження кінетики поглинання парів розчинників зразками ОНК було обрано воду, толуол та етиловий спирт. Зразки композитів розміщували в ексикаторі на керамічній сітці над шаром розчинника. Для дослідження кінетики сорбції парів води як експериментальне середовище, відповідно до вимог стандарту, використовували насичений водний розчин сульфату натрію. Початкову масу кожного зразка M_0 , а також масу зразка M_t після витримання у парах розчинника протягом часу t визначали шляхом зважування зразка ОНК у закритому скляному бюксі для уникнення випаровування поглинених парів під час зважування. Відносну кількість сорбованих парів Δm_t розраховували, використовуючи рівняння (1).

Дослідження гідрофільності поверхні композитів дають можливість прогнозування сорбційної ємності матеріалів, а також адсорбційних властивостей створених ОНК. Гідрофільність поверхні ОНК визначали за методом крайового кута змочування. Кут змочування – це кут, утворений дотичними площинами до міжфазної поверхні, що обмежує змочувану рідину, а вершина кута лежить на лінії поділу трьох фаз. Вимірюють такий кут методом сидячої краплі, як це зображено на рис. 1.



Рис. 1. Визначення кута змочування методом сидячої краплі

У цьому методі краплю рідини з відомим поверхневим натягом (у нашому випадку – це була дистильована вода) наносять на тверду поверхню

за допомогою шприца. Діаметр краплі складає від 2 до 5 мм. Це гарантує, що кут змочування не буде залежати від діаметра.

Якщо крапля буде меншого діаметра, то великий вплив матиме поверхневий натяг самої рідини (утворюються сферичні краплі), у випадку завеликих крапель – впливатимуть сили гравітації. Було виміряно кут між твердою поверхнею і рідиною в точці контактування трьох фаз. Співвідношення сил міжфазного і поверхневого натягу в точці контактування трьох фаз може бути описане рівнянням Юнга, з цього рівняння і визначаємо крайовий кут:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_S - \sigma_{LS}}{\sigma_L} \quad (2)$$

У табл. 1 наведено значення кута змочування та склад досліджуваних ОНК.

Таблиця 1. Склад та кут змочування поверхні зразкам ОНК

Ч.ч.	Склад композиції, % ваг	Вміст агар-агару, г	Кут змочування, °С
1	30 СН : 70 МДІ	-	77
2	30 СН : 70 МДІ	0,21	98

Як видно з даних таблиці, спостерігається закономірність зміни кута змочування між модифікованою системою та композитом без полісахариду. При введенні модифікатора кут змочування поверхні збільшується, що дає можливість стверджувати про розподіл модифікатора саме всередині композиту, а не на його поверхні. Значення кута змочування ОНК з агар-агаром вищі, тому і сорбційна ємність таких зразків повинна бути вищою, ніж у ОНК без модифікатора. Та й сорбція парів розчинників також повинна бути відмінною від систем з агар-агаром і без нього.

Результати та їх обговорення

На першому етапі роботи було досліджено водопоглинання створених ОНК. Отримані результати наведено на рис. 2.

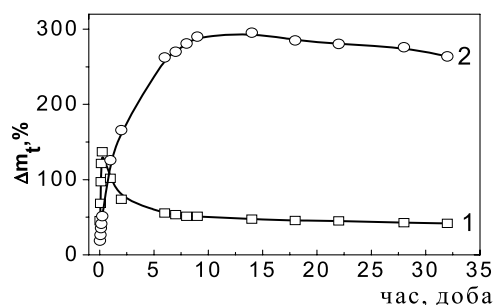


Рис. 2. Кінетичні криві водопоглинання зразками не модифікованих ОНК (крива 1) та композитів, що містять агар-агар (крива 2)

Як видно з рисунка, поведінка досліджених систем при поглинанні води є однаковою і на всіх сорбційних кривих, незалежно від складу ОНК, можна умовно виділити три ділянки. Спочатку відбувається швидке зростання маси зразка внаслідок насичення сорбатором, після досягнення певного максимального значення сорбційної ємності починається зменшення маси зразка (далі цю стадію будемо умовно називати десорбцією, хоча зразки ОНК все ще перебувають у водному середовищі), швидкість цього процесу поступово уповільнюється і крива зміни маси виходить на плато – система досягає рівноважного стану. Поява максимуму на сорбційних кривих може бути наслідком кількох факторів, серед яких основними є такі: по-перше, можливе вимивання компонентів ОНК зі зразка. Процеси сорбції і вимивання певних компонентів з ОНК (наприклад, модифікатор, низькомолекулярні продукти конденсації СН, вторинних реакцій продуктів взаємодії МДІ і СН, як наприклад, гідрокарбонат натрію) є конкуруючими. На першому етапі швидкість сорбції перевищує швидкість вимивання на порядки, внаслідок чого спостерігається стрімке зростання маси зразка. З часом сорбція уповільнюється і процес вимивання компонентів ОНК, хімічно незв'язаних з органо-неорганічною сіткою, стає помітнішим. По-друге, відбуваються процеси структуроутворення за рахунок пластифікувальної дії води. При насиченні зразка водою і збільшенні його об'єму відстані між молекулами зростають, полімерні ланцюги стають більш рухливими і набувають здатності до утворення щільнішої надмолекулярної упаковки. Внаслідок структуровання надлишки води «витискаються» зі зразка.

Аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок, що введення природного полісахариду до складу ОНК покращує водопоглинання системи, що дає можливість використовувати їх як ліофільні полімерні матеріали.

Наступним етапом роботи було вивчення здатності сорбувати пари розчинників створеними зразками ОНК. Для дослідження кінетики поглинання парів розчинників зразками ОНК були вибрані середовища розчинників із високим, середнім і низьким рівнем полярності (який наближено оцінювали за величиною діелектричної проникності [14], вказаної в дужках), а саме: вода (78,3), етанол (25,2) та толуол (2,378) відповідно. На рис. 3 представлено сорбційні криві в парах різних розчинників.

Як видно з цього рисунка, незалежно від типу розчинника ОНК, що містять агар-агар (на всіх рисунках це криві 2) проявляють вищу сорбційну ємність порівняно з немодифікованими

композитами. Такий ефект пов'язаний з наявністю у системі природного полісахариду, який виконує роль сорбувального агента. Аналогічно з кривими водопоглинання, всі кінетичні криві сорбції, можна умовно розділити на три ділянки, де перший відрізок на кривій описує інтенсивний процес сорбції парів розчинників, при цьому збільшується сорбційна ємність кожного зразка ОНК. Далі крива досягає свого максимуму – це коли композити максимально сорбують пари розчинників, і потім сорбційна ємність починає зменшуватися. Але якщо подивитися на криві на рис. 3, то у випадку етанолу максимум ще не досягнуто, експеримент триває. Якщо у парах води та етанолу процеси відбуваються за меншу кількість часу, то у випадку толуолу процес насичення зразків парами розчинника доволі повільний – на це потрібно до восьми діб.

При порівнянні значень максимальної сорбційної ємності зразків видно, що цей параметр зростає в ряду етанол – толуол – вода. Отримані залежності є очікуваними і пояснюються різницею у спорідненості кожного із компонентів ОНК до кожного з експериментальних середовищ.

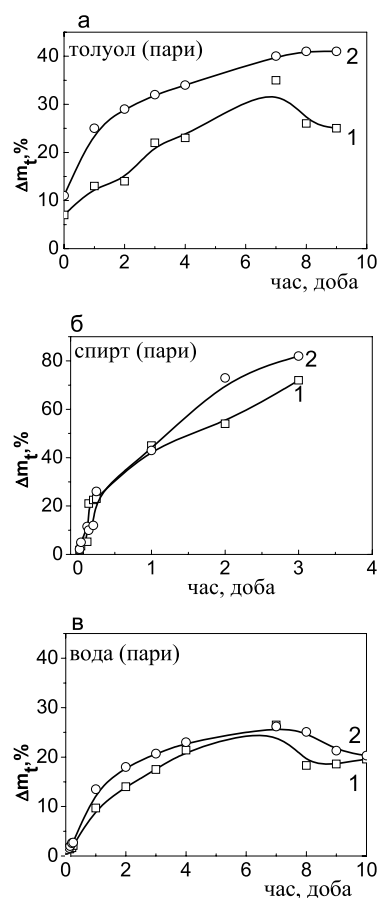


Рис. 3. Кінетичні криві сорбції парів розчинників (а – толуол, б – спирт, в – вода) зразками ОНК при співвідношенні МДІ/СН = 70/30 мас.ч. 1 – композит без модифікатора, 2 – композит із модифікатором

Для створених ОНК, де кількість органічної складової дорівнює 70 мас.ч., значення сорбційної ємності у парах етанолу та толуолу вище, оскільки за своєю природою органічна складова є близькою до середовищ органічних розчинників. У цьому випадку водноча із гідрофільною неорганічною складовою, яка, безумовно, відіграє роль сорбенту, відбувається сорбція ще й органічної матриці. Отже, дослідження сорбції парів розчинників різної природи дозволяє зробити висновок, що сорбційна ємність ОНК, які містять природний полісахарид, вище порівняно з немодифікованими композитами. При цьому сорбційна ємність парів органічних розчинників є вищою, ніж відповідні значення у парах води, що обумовлено складом композитів.

Перейдемо до іншого чинника, що впливає на сорбційну ємність композитів, – це тип полімерної матриці, яку використовують для синтезу ОНК.

Синтезовано серію зразків ОНК з регульованою жорсткістю органічної складової на основі МДІ. Як регулятор ступеня зшивки органічної складової, що відповідає різному ступеню її жорсткості, використовували багатофункціональний ізоціанатвмісний компонент – поліізоціанат (ПІЦ), що є сумішшю дифенілметандіізоціанату поліізоціанатів з молекулярною масою 1070 – 1100 г/моль. Вміст ізоціанатних груп у ПІЦ – близько 30 мас. %. В органічній складовій й вміст ПІЦ у всіх композитах становив 5 мас.ч. Досліджено вплив хімічної будови органічної матриці, а саме – співвідношення гнучколанцюгових і жорстких фрагментів, на сорбційні властивості ОНК. Як експериментальне середовище, так само, як для ОНК на основі МДІ, було обрано дистильовану воду. Визначали водопоглинання зразків, що мали вигляд плівок. На рис. 4 наведено криві водопоглинання зразками ОНК в часі.

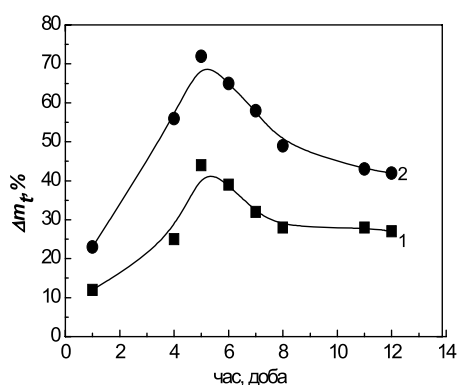


Рис. 4. Кінетичні криві сорбції зразками ОНК при співвідношенні компонентів МДІ+ПІЦ/СН = 70/30 мас.ч.
1 – без модифікатора; 2 – з модифікатором

Як відомо [15], водопоглинання ОНК забезпечується наявністю гідрофільного неорганічного компонента – конденсованого силікату натрію. Однак з наведених на рисунках даних видно, що наявність жорсткого блоку ПІЦ у композиті дещо сповільнює процес насичення композитів водою. Це явище є очікуваним і пояснюється зростанням жорсткості органічної матриці, яка обмежує кількість сорбату, поглиненого ОНК, внаслідок зростання просторових обмежень для накопичення в системі води. Тому максимальні значення сорбційної ємності досягаються за 10 діб (порівняємо з ОНК на основі МДІ на рис. 2). На кінетичних кривих водопоглинання не спостерігається чітких максимумів, таку залежність можна пов'язати із введенням жорстких блоків ПІЦ. Так, при введенні в систему незначної кількості ПІЦ підвищується жорсткість органічної матриці, що сповільнює процеси дифузії молекул води в середину зразків. Крім того, в таких ОНК швидкості процесів сорбції води та розчинення й вимивання низькомолекулярних продуктів стають співставними. При цьому у зразків, синтезованих у присутності полісахариду, кількість поглиненого сорбату за однакові проміжки часу вища, ніж у контрольних зразків ОНК. Щодо ОНК без ПІЦ – спостерігаємо зниження швидкості процесів сорбції та дифузії, це врівноважує конкуруючі процеси вимивання водорозчинних продуктів з ОНК, які містять ПІЦ, що супроводжується більш плавним контуром кінетичних залежностей сорбції.

Аналогічно із ОНК на основі МДІ було досліджено вплив хімічної структури полімерної матриці композитів, яка додатково містить жорстколанцюговий ПІЦ, і водного розчину силікату натрію на кінетику поглинання парів розчинників різної полярності – воду, етанол, толуол. Кінетичні криві сорбції створених ОНК наведено на рис. 5.

Залежність кінетичних кривих подібна до кривих сорбції ОНК без ПІЦ (рис. 3). Як видно, зразки, що містять агар-агар, характеризуються більшою сорбційною ємністю, ніж контрольні ОНК без природного полісахариду. Також закономірним є те, що більша сорбційна ємність спостерігається у парах толуолу. Така залежність є прогнозованою, адже зразки містять 70 мас.ч. органічної складової, яка за природою ближча до такого розчинника, як толуол. А оскільки зразок містить також 30 мас.ч. неорганічної складової, то вона й сорбує певну кількість парів розчинника.

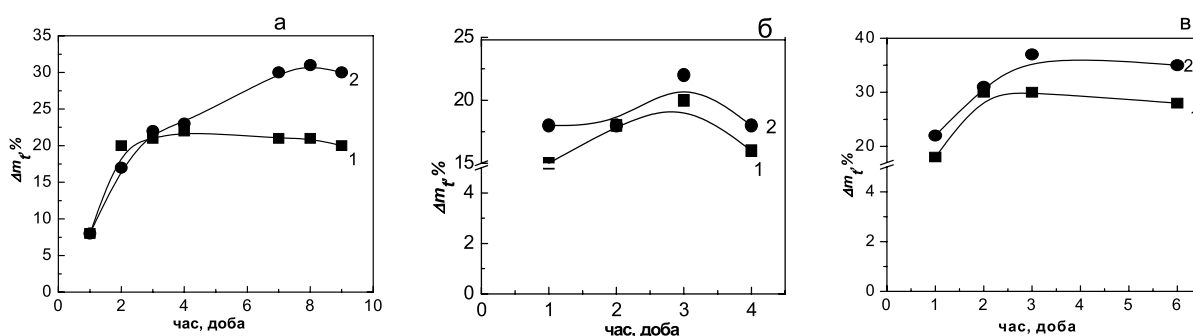


Рис. 5. Кінетичні криві сорбції парів розчинників різної полярності (а – вода; б – етанол; в – толуол) зразками ОНК при співвідношенні компонентів МДІ+ПШ/СН = 70/30 мас.ч. 1 – без модифікатора; 2 – з модифікатором

Як бачимо, максимальна кількість сорбованих парів розчинника толуолу вища, ніж етанолу та води. Отже, проведені дослідження дозволяють стверджувати, що введення жорстколанцюгового ПШ уповільнюють процеси дифузії, як води, так і парів розчинників у зразки ОНК.

Висновок

Нами було створено суперпоглинальні ОНК, які містять природний полісахарид. Сорбційна ємність як у воді, так і в парах роз-

чинників є вищою у композитів, що містять природний наповнювач, порівняно з немодифікованою системою. Введення жорсткої матриці дозволяє регулювати процеси сорбції. Наявність жорстколанцюгового ПШ призводить до зростання кількості вузлів зшивки в органічній складовій цим самим створюючи просторові обмеження для накопичення в зразках більшої кількості сорбату. Отримані дані дозволяють прогнозувати властивості композитів залежно від складу ОНК та типу розчинника, який використовується.

Список літератури

- Cellulosic nanocomposites / M. A. Hubbe, O. J. Rojas, L. A. Lucia, M. Sain // *Bioresources*. – 2008. – Vol. 3. – P. 929–980.
- Kabiri K. Porous superabsorbent hydrogel composites: synthesis, morphology and swelling rate / K. Kabiri, M. J. Zohuriaan-Mehr // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2004. – Vol. 289. – P. 653–661.
- Yoshimura T. Alginate-based superabsorbent hydrogels composed of carboxylic acid-amine interaction: preparation and characterization / T. Yoshimura, M. Matsunaga, R. Fujioka // *e-Polymers*. – 2009. – № 80. – P. 1–8.
- Hosseinzadeh H. Full-polysaccharide superabsorbent hydrogels based on carboxymethylcellulose and sodium alginate / H. Hosseinzadeh, A. Pourjavadi, G. R. Madhavinia // *J. Polymer Materials*. – 2006. – Vol. 23. – P. 61–39.
- Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites / K. Kabiri, H. Omidian, M. J. Zohuriaan-Mehr, S. Doroudiani // *Polymer Composites*. – 2011. – Vol. 32. – P. 277–289.
- Yoshimura T. Pectin-based superabsorbent hydrogels crosslinked by some chemicals: synthesis and characterization / T. Yoshimura, K. Sengoku, R. Fujioka // *Polymer Bulletin*. – 2005. – Vol. 55. – P. 123–129.
- Superabsorbent polysaccharide hydrogels based on pullulan derivate as antibacterial release wound dressing / H. Li, J. Yang, X. Hu, J. Liang et al. // *J. Biomedical Materials Research*. – 2011. – Part A. – Vol. 98A. – P. 31–39.
- Yoshimura T. Synthesis and characterization of superabsorbent hydrogels based on chitosan and succinic anhydride / T. Yoshimura, A. Itou, R. Fujioka // *Fukuoka Joshi Daigaku Ningen Kankyogakubu Kiyo*. – 2009. – Vol. 40. – P. 21–25.
- Novel superabsorbent cellulose-based hydrogels crosslinked with citric acid / C. Demitri, R. Del Sole, F. Scaleria, A. Sannino et al. // *J. Applied Polymer Science*. – 2008. – Vol. 110. – P. 2453–2460.
- Chitosan aerogels exhibiting high surface area for biomedical application: preparation, characterization, and antibacterial study / K. Rinki, P. Dutta, A. Hunt, D. Macquarrie et al. // *International J. Polymeric Materials*. – 2011. – Vol. 60. – P. 988–999.
- Ahmed M. S. Multi-metal oxide aerogel for capture of pollution gases from air / M. S. Ahmed, Y. A. Attia // *Applied Thermal Engineering*. – 1998. – Vol. 18. – P. 787–797.
- Polysaccharide-based aerogels as drug carriers / T. Mehling, I. Smirnova, U. Guenther, R.H.H. Neubert // *J. Non-Crystalline Solids*. – 2009. – Vol. 355. – P. 2472–2479.
- Quignard F. Aerogel materials from marine polysaccharides / F. Quignard, R. Valentin, R.F. Di // *New J. Chemistry*. – 2008. – Vol. 32. – P. 1300–1310.
- Справочник химика. – М.–Л. : Химия, 1966. – Т. 1. – 1072 с. 15. Властивості органо-неорганічних композитів на основі силікатів з різною природою металевого іону та уретанових олігомерів / І. М. Бей, С. С. Іщенко, Є. В. Лебедев, Є. П. Мамуня // *Полімерний журнал*. – 2009. – Т. 31, № 4. – С. 367–371.

V. Budzinska

SUPERABSORBENT ORGANIC-INORGANIC COMPOSITES CONTAINING NATURAL POLYSACCHARIDE

The superabsorbent organic-inorganic composites containing natural polysaccharide have been created. Researches kinetics of water absorption and sorption steams of different solvents has shown water absorptions, that introduction polysaccharide promotes increase sorption capacity composites. Thus sorption capacity rather to organic solvents above, that is caused by presence of a considerable quantity of a polymeric matrix as a part of composites. Introduction polymers which contain rigid chains give the chance to regulate processes sorption and to predict properties of organic-inorganic composites.

Keywords: superabsorbent composites, natural polysaccharide, sorption capacity, organic-inorganic composites.

Матеріал надійшов 23.01.2014

УДК 544.526.5 : 546.21

Воробець В. С.

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ В-С-Н ПЛІВОК ПРИ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННІ КИСНЮ

В оптичній печі шляхом осадження VN порошків і лампової сажі на титанову підкладку одержано електроди на основі В-С-Н плівок. Плівки досліджували методами сканувальної електронної мікроскопії (SEM), просвічуальної електронної мікроскопії (ТЕМ), а також рентгенофазового аналізу (РФА). Показано, що одержані електроди є стабільними та каталітично активними при електровідновленні кисню у розчині NaCl і перспективні для використання в якості чутливого елемента в електрохімічних сенсорах розчиненого кисню.

Ключові слова: В-С-Н плівки, електрокаталітична активність, електровідновлення кисню.

Розчинений у біологічних рідинах кисень бере безпосередню участь у багатьох окисно-відновних процесах і його концентрація може служити індикатором стану біологічних об'єктів та живих організмів. Тому актуальним завданням є визначення концентрації кисню у біологічно активних середовищах і розробка сенсорів кисню. Сьогодні існує велика потреба в сенсорах O₂ для використання як у промислово-технологічних процесах, так і в медичній практиці. Перспективними для цих потреб є електрохімічні сенсори завдяки

їхній високій чутливості та селективності. В основі роботи електрохімічних сенсорів лежить процес електровідновлення кисню, що може протікати за участю двох або чотирьох електронів [1]. Зазвичай в якості чутливого елемента в таких сенсорах використовують платину та інші благородні метали, вартість яких є високою. Перспективними матеріалами для робочого електрода електрохімічних сенсорів є електроди на основі плівок діоксиду титану [2–3], оскільки відомо, що ці матеріали інертні у багатьох біологічних