

Краткие сообщения

УДК 547.424:54.057

Полиэтиленгликоляты титана и гидрогели на их основе*

Т. Г. Хонина,^{а} А. П. Сафронов,^{б,в} М. В. Иваненко,^а О. Н. Чупахин,^{а,б} В. Г. Пушин^г*

^аИнститут органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 620137 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22/20.

Факс: (343) 369 3058. E-mail: khonina@ios.uran.ru

^бУральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Российская Федерация, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19.

Факс: (343) 375 4444

^вИнститут электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 106.

Факс: (343) 267 8794

^гИнститут физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 620990 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

Факс: (343) 374 5244

Изучен тетраполиэтиленгликолят титана, который может быть использован в качестве нового биосовместимого водорастворимого предшественника в золь—гель-процессе. В зависимости от условий (мольное содержание воды, избыток полиэтиленгликоля) могут образовываться как коллоидные, так и полимерные гидрогели. Последние образуются в избытке полиэтиленгликоля при относительно низком содержании воды.

Ключевые слова: золь—гель-процесс, полиэтиленгликоляты титана, коллоидное и полимерное гелеобразование.

Золь—гель-синтез широко используется как метод препаративной химии, позволяющий получать разнообразные по структуре и свойствам ценные для практики неорганические и органо-неорганические продукты^{1–6}. Типичными предшественниками в золь—гель-процессе являются алкоксильные производные, среди которых наиболее часто используются тетраалкоксиды кремния и титана. Механизм золь—гель-перехода для алкоксильных предшественников достаточно подробно описан в литературе^{2,3,7–12}.

Различают коллоидное и полимерное гелеобразование и, соответственно, коллоидные и полимерные гели. Коллоидные гели формируются из золей — продуктов гидролиза и последующей конденсации прекурсоров. Полимерные гели всегда образуются из прозрачных растворов предшественников, при этом также протекают реакции гидролиза и конденсации, но образования коллоидных частиц не наблюдается^{2,3,7}. В результате этого типа гелеобразования формируется полимерный пространственный каркас геля (дисперсная фаза) со структурой, которая существен-

но отличается от структуры, полученной при гелеобразовании коллоидного типа^{5,10,11,13}. Доминирующий тип гелеобразования определяется природой вводимого соединения и соотношением скоростей реакций гидролиза и конденсации, которое зависит в основном от pH среды и содержания воды, необходимой для гидролиза^{2,3,7}.

Алкоксильные производные титана обнаруживают гораздо большую активность в реакциях гидролиза и конденсации, чем алкоксисиланы, поэтому формирование коллоидных частиц TiO_2 является доминирующим и большинство полученных гелей являются непрозрачными коллоидными системами¹⁴. Тем не менее в ряде работ сообщается о формировании в определенных условиях прозрачных полимерных гелей на основе алкоксильных титаносодержащих соединений^{10,11,15}.

В отличие от алкоксильных производных, полиолатные предшественники (кремний- и титаносодержащие производные многоатомных спиртов) исследованы в значительно меньшей степени. В основном в литературе описано практическое использование полиолатов кремния (намного реже — полиолатов титана) в золь—гель-процессе для биомедицинских целей^{14,16–20}. В этом случае выделяющиеся в результате гидролиза и конденсации полиолы не оказывают отрицательного влияния на биомолекулы, как, например, в случае денатурирующего и/или осаждающего действия одноатомных спиртов. Следует отметить, что имеющиеся в литературе немногочисленные сведения об использовании полиолатов титана в золь—гель-процессе касаются только глицеролатов^{14,21} и этиленгликолятов¹⁸; данные о применении титаносодержащих производных других полиолов, например полиэтиленгликоля, отсутствуют.

Целью данной работы являлся синтез и исследование природы гидрогелей, полученных золь—гель-методом с использованием нового биосовместимого предшественника — тетраполиэтиленгликоля титана.

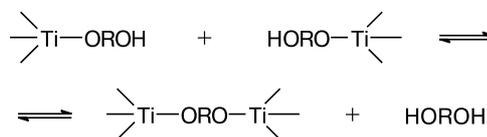
Обсуждение полученных результатов

Полиэтиленгликоляты титана. Синтез нового водорастворимого биосовместимого предшественника в золь—гель-процессе — тетраакс(ω-гидроксиполиэтиленгликокси)титана (тетраполиэтиленгликолята титана, $Ti(O[CH_2CH_2O]_9H)_4$) — проводили реакцией алколиза тетрабутоксититана $Ti(OBu)_4$ полиэтиленгликолем $HO[CH_2CH_2O]_9H$ (ПЭГ-400), взятых в стехиометрическом мольном соотношении 1 : 4, а также в избытке ПЭГ-400 (1 : 14) с последующим удалением образующегося бутанола до теоретического количества. Тетраполиэтиленгликолят титана представляет собой прозрачную светло-желтую вязкую жидкость, хорошо растворимую в ПЭГ-400 и воде.

Синтезированные продукты (полиэтиленгликоляты титана) не являются индивидуальными веществами. Полиолаты титана аналогично полиолатам кремния²² склонны к реакциям межмолекулярной конденса-

ции с выделением полиола и образованием олигомерных продуктов конденсации — олигоэфиров (схема 1). Избыток полиола в системе сдвигает равновесие реакции в сторону исходного соединения.

Схема 1



R — остаток полиола

Гидрогели на основе полиэтиленгликолятов титана.

Полиэтиленгликоляты титана, полученные без избытка ПЭГ-400, при растворении в воде легко вступают в реакции гидролиза и последующей гидролитической конденсации, что приводит к образованию непрозрачных коллоидных гидрогелей, легко подвергающихся синерезису, и/или выпадению осадка TiO_2 . О гелеобразовании судили по потере системой текучести, которую определяли визуально. Для того чтобы снизить реакционную способность предшественника^{14,16} и получить стабильные к синерезису гели, мы использовали $Ti(O[CH_2CH_2O]_9H)_4$, синтезированный в 10-мольном избытке ПЭГ-400 (раствор в ПЭГ-400).

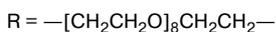
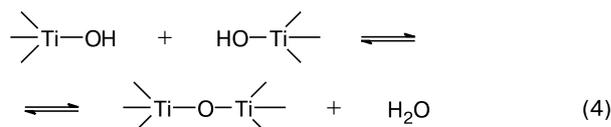
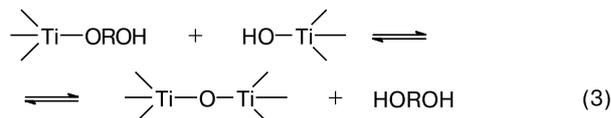
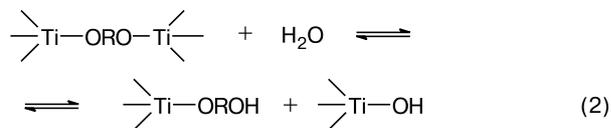
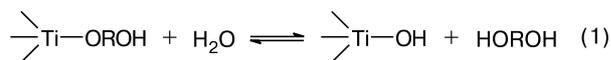
Взаимодействием предшественника в избытке полиэтиленгликоля с водой при мольном содержании последней (y) от 20 до 600 и комнатной температуре были получены прозрачные монолитные гидрогели, устойчивые к синерезису. При $y < 20$ гели были очень плотными, при $y > 100$ — мягкими, легко деформируемыми. При большом содержании воды ($y > 1000$) наблюдали помутнение раствора и выпадение осадка TiO_2 . Для более углубленного исследования природы гидрогелей был выбран гель, полученный при мольном соотношении предшественник—ПЭГ-400—вода = 1 : 10 : 40.

Химические реакции, лежащие в основе золь—гель-процесса, характерные для полиэтиленгликолятов титана, представлены на схеме 2.

При растворении полиэтиленгликолятов титана в воде происходит их быстрый обратимый гидролиз с образованием групп $Ti-OH$ и $Ti-ORON$ (см. схему 2, реакции 1 и 2). Избыток ПЭГ-400 смещает равновесие реакции гидролиза в сторону исходных веществ. Дальнейшая конденсация с образованием группировок $Ti-O-Ti$ (см. схему 2, реакции 3 и 4) приводит к возрастанию вязкости раствора и формированию полимерного пространственного каркаса, что сопровождается потерей системой текучести, при этом образуется прозрачный монолитный гель. В реакционной среде ПЭГ-400 играет также роль стабилизатора, который препятствует полному гидролизу прекурсора и последующей конденсации, приводящей к образованию коллоидного геля и/или выпадению осадка TiO_2 .

Методом исчерпывающей холодной экстракции абсолютным этиловым спиртом была выделена твер-

Схема 2



дая фаза исследуемого гидрогеля. По данным ИК-спектроскопии она содержит полиэтиленгликоксильные группы, ковалентно связанные с атомами титана ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3300 (O—H); 2880, 1460, 1350 (C—H в —CH₂—); 1060 (Ti—O в Ti—O—C). Поликонденсационный механизм гелеобразования подтвержден наличием в ИК-спектрах полосы поглощения 400—700 см^{-1} (Ti—O—Ti). Элементный анализ также подтверждает присутствие органической составляющей в твердой фазе гидрогеля (~50% TiO₂, остальное — органическая часть), что дает основание считать исследуемый гель полимерным.

Структурные особенности гидрогеля были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рисунке 1 представлено ПЭМ-изображение высушенной суспензии геля в этаноле, нанесенной на медную сетку. Видно, что гель имеет

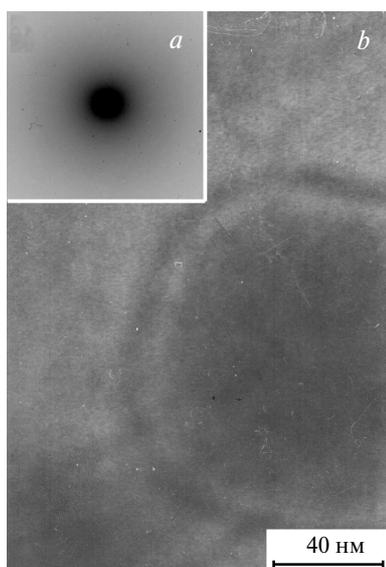


Рис. 1. ПЭМ-микрофотография высушенной суспензии гидрогеля в этаноле (электронная дифракционная картина) (а), ПЭМ-изображение высокого разрешения (б).

аморфную структуру, поскольку на дифракционной картине отсутствуют точечные и кольцевые рефлексы, характерные для кристаллического TiO₂.

На основании соотношения скоростей реакций гидролиза и конденсации^{2,3,7} можно предположить, что при образовании прозрачного монолитного гидрогеля гидролиз полиэтиленгликолятов титана доминирует над гидролитической конденсацией. Такая же закономерность характерна и для глицеролатов кремния²¹. Процессы гидролитической поликонденсации приводят к образованию трехмерной сетки необратимого полимерного геля, где избыток ПЭГ-400 предотвращает полный гидролиз предшественника, образование коллоидных частиц TiO₂, синерезис и играет роль пластификатора.

В заключение отметим, что возможность образования устойчивых к синерезису полимерных гидрогелей на основе нового биосовместимого соединения в соответствующих условиях (в избытке ПЭГ-400, при комнатной температуре, в широком интервале мольного содержания воды) открывает широкие перспективы для золь—гель-синтеза различных материалов с полезными свойствами.

Экспериментальная часть

ИК-спектры получены на ИК-фурье-спектрометре «Nicolet 6700» («Thermo Scientific») методом нарушенного полного внутреннего отражения в области 400—4000 см^{-1} . Элементный анализ выполняли с помощью элементного анализатора «PE 2400» (серия II «CHNS-O EA 1108», «Perkin Elmer»). Показатель преломления определяли на рефрактометре ИРФ-456. Динамическую вязкость измеряли на вискозиметре «НААКЕ VISKOTESTER 550» («Thermo Scientific»). Погрешность измерения $\pm 6\%$. Микрофотографии получали на электронном микроскопе высокого разрешения «Теспаi G2 30» при ускоряющем напряжении 300 кВ. Образец исследуемого геля предварительно диспергировали в этаноле с ультразвуковой обработкой. Каплю суспензии наносили на медную сетку и высушивали в вакууме при комнатной температуре.

Тетрабутоксититан перед использованием очищали перенкой в вакууме, ПЭГ-400 обезвоживали в вакууме при 90 °С.

Тетракис(ω-гидроксиполиэтиленглиокси)титан (тетраполиэтиленгликолят титана) Ti(O[CH₂CH₂O]₉H)₄. В одногорлую круглодонную колбу, снабженную трехрогой насадкой, механической мешалкой и капельной воронкой, поместили 97.43 г (0.235 моля) ПЭГ-400. В нагретый до 60 °С ПЭГ-400 при перемешивании добавили 20.00 г (0.059 моля) Ti(OBu)₄. Реакционную массу прогревали в течение 25 ч при 90 °С, после чего удалили образовавшийся бутиловый спирт при вакуумировании на роторном испарителе до постоянной массы (что соответствует убыли теоретического количества спирта) при остаточном давлении 2—5 Торр и температуре 90 °С. Выход продукта 99.00 г (99%), $n_D^{20} = 1.4750$, динамическая вязкость 4.0 Па·с (25±0.5 °С). Найдено (%): С, 51.00; Н, 8.90; Ti, 2.72. C₇₂H₁₄₈O₄₀Ti. Вычислено (%): С, 50.82; Н, 8.77; Ti, 2.82. ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3335 (OH); 2869 (C—H); 1110 (C—O—C); 950, 1110, 1249 (Ti—O—C).

Тетраполиэтиленгликолят титана Ti(O[CH₂CH₂O]₉H)₄ в 10-кратном мольном избытке ПЭГ-400 (раствор в ПЭГ-400) синтезирован аналогично из Ti(OBu)₄ и ПЭГ-400 в мольном соотношении 1 : 14; $n_D^{20} = 1.4720$, динамическая вязкость 1.9 Па·с (25±0.5 °С). Найдено (%): Ti, 0.71. Вычислено

но (%): Ti, 0.82. ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3338 (ОН); 2870 (С—Н); 1110 (С—О—С); 951, 1110, 1249 (Ti—O—C).

Гидрогель на основе $\text{Ti}(\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_9\text{H})_4$ в 10-кратном мольном избытке ПЭГ-400. К полученному тетраполиэтиленгликоляту титана в 10-мольном избытке ПЭГ-400 (8.90 г, 1.52 ммоль) при перемешивании прилили 1.10 г (60.8 ммоль) дистиллированной воды. Гелеобразование проводили при 25 °С в течение 35 мин. Выход гидрогеля 10.00 г (100%), $n_D^{20} = 1.4430$. Значения эффективной динамической вязкости составляют 45–108 Па·с в диапазоне скоростей сдвига 1.5–1312 с^{-1} . Состав гидрогеля соответствует мольному соотношению предшественник—полиэтиленгликоль—вода = 1 : 10 : 40. Найдено (%): Ti, 0.60. Вычислено (%): Ti, 0.73. ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3466 (ОН); 2875 (С—Н); 1643 (Н—О—Н); 1103 (С—О—С); 949, 1103, 1250 (Ti—O—C); 400–700 (Ti—O—Ti).

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Свердловской области, Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-96110 и № 13-03-96068-р_урал_a) и Президиума РАН (проект № 12-П-3-1030).

Список литературы

1. C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol—Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol—Gel processing*, Boston: Academic Press, 1990, 912 pp.
2. A. C. Pierre, *Introduction to Sol—Gel Processing*, Boston: Kluwer, 1998, 408 pp.
3. A. C. Pierre, G. M. Pajonk, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 4243.
4. S. Sakka, *Handbook of Sol—Gel Science and Technology: Applications of Sol—Gel Technology*, V. 3, Norwell: Kluwer Academic Publishers, 2005, 791 pp.
5. B. Gawel, K. Gawel, G. Oye, *Materials*, 2010, **3**, 2815.
6. А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова, *Основы золь—гель-технологии нанокмозитов*, Элмор, Санкт-Петербург, 2012, 255 с.
7. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.*, 1988, **18**, 259.
8. C. J. Brinker, R. Sehgal, S. L. Hietala, R. Deshpande, D. M. Smith, D. Loy, C. S. Ashley, *J. Membrane Sci.*, 1994, **94**, 85.
9. R. R. Bhave, *Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics, and Applications*, New York: Van Nostrand Reinhold, 1991, 336 pp.
10. T. Tsuru, *J. Sol—Gel Sci. Technol.*, 2008, **46**, 349.
11. A. Alem, H. Sarpoorlaky, M. Keshmiri, *Ceram. Int.*, 2009, **35**, 1837.
12. Н. А. Шабанова, П. Д. Сакрисов, *Золь—гель-технологии. Нанодисперсный кремнезем*, БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва, 2012, 328 с.
13. N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Mater. Chem. Phys.*, 2007, **104**, 454.
14. Y. Chen, Y. Yi, J. D. Brennan, M. A. Brook, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 5326.
15. V. Tajer-Kajinebaf, H. Sarpoorlaky, T. Mohammadi, *Iran. J. Mater. Sci. Eng.*, 2013, **10**, 28.
16. M. A. Brook, Y. Chen, K. Guo, Z. Zhang, J. D. Brennan, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1469.
17. Yu. A. Shchipunov, T. Yu. Karpenko, A. V. Krekoten, I. V. Postnova, *J. Coll. Interface Sci.*, 2005, **287**, 373.
18. Yu. A. Shchipunov, I. V. Postnova, *Colloid Surf. B.*, 2009, **74**, 172.
19. Т. Г. Хонина, Е. В. Шадрина, А. А. Бойко, О. Н. Чупахин, Л. П. Ларионов, А. А. Волков, В. Д. Бурда, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2010, 76 [Т. Г. Khonina, E. V. Shadrina, A. A. Boyko, O. N. Chupakhin, L. P. Larionov, A. A. Volkov, V. D. Burda, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2010, **59**, 75].
20. М. В. Иваненко, Т. Г. Хонина, О. Н. Чупахин, Л. П. Ларионов, Р. Р. Сахаутдинова, А. П. Сафронов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2012, 2146 [М. V. Ivanenko, T. G. Khonina, O. N. Chupakhin, L. P. Larionov, R. R. Sakhautdinova, A. P. Safronov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2012, **61**, 2163].
21. Т. Г. Хонина, А. П. Сафронов, Е. В. Шадрина, М. В. Иваненко, А. И. Суворова, О. Н. Чупахин, *J. Coll. Interface Sci.*, 2012, **365**, 81.
22. Л. В. Брайнин, Р. А. Черкасов, А. Н. Пудовик, *Журн. прикл. химии*, 1974, **8**, 1807 [*J. Appl. Chem. USSR*, 1974, **8**].

Поступила в редакцию 16 апреля 2014;
после доработки — 11 июня 2014