

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

На правах рукописи



Пошвина Татьяна Александровна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ  
НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук  
Доцент Липин Вадим Аполлонович

Санкт-Петербург - 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИАМФОЛИТОВ .....	11
1.1 Синтез полиамфолитов.....	11
1.1.1 Annealed полиамфолиты.....	11
1.1.2 Quenched полиамфолиты.....	16
1.1.3 Сшитые полиамфолиты.....	20
1.2 Свойства полиамфолитов.....	24
ГЛАВА 2. СОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ И МЕТАЛЛОВ .....	34
2.1 Сорбция красителей.....	34
2.2 Сорбция тяжелых металлов полиамфолитами.....	38
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	46
3.1 Получение полиамфолитных гидрогелей.....	46
3.2 Объекты и методы исследования .....	47
3.2.1 Влияние рН и ионного состава на равновесное набухание полиамфолитных гидрогелей.....	47
3.2.2 Расчет параметров полимерной сетки .....	47
3.2.3 Исследование сорбционной способности полиамфолитных гидрогелей по отношению к красителям различной природы .....	48
3.2.4 Исследование сорбционной способности по отношению к Cu(II) полиамфолитными гидрогелями .....	50
3.2.5 ИК-спектроскопия.....	50
3.2.7 Элементный анализ.....	50
3.2.8. Термогравиметрический анализ .....	50
3.2.9 Изотермы сорбции .....	50
3.2.9.1 Изотерма адсорбции Ленгмюра.....	51
3.2.9.2 Изотерма адсорбции Фрейндлиха .....	52
3.2.9.3 Изотерма Темкина.....	53
3.2.9.4 Изотерма Дубинина – Радушкевича .....	53
ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ И ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА НИХ.....	55
4.1 ИК-спектроскопия.....	55

4.2 Влияние pH и ионного состава на равновесное набухание полиамфолитных гидрогелей.....	57
ГЛАВА 5. СОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ПОЛИАМФОЛИТНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ .....	63
ГЛАВА 6. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАСИТЕЛЕЙ С ПОЛИАМФОЛИТНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ.....	70
ГЛАВА 7. СОРБЦИЯ $\text{Cu}^{2+}$ ПОЛИАМФОЛИТНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ.....	75
7.1 Термогравиметрический анализ .....	81
7.2 Моделирование образования комплекса полиамфолитный гидрогель – медь.....	84
Список литературы .....	88

## **Введение**

**Актуальность работы.** Исследование физико-химических свойств полиамфолитных гидрогелей, включая их способность образовывать комплексы с красителями и тяжелыми металлами, а также изучение влияния рН и ионной силы на их свойства является актуальной задачей современной химии. В отличие от традиционных сорбентов, большинство гидрогелей амфотерного типа являются непористыми сорбентами, что делает невозможным использование общепринятого теоретического аппарата для характеристики сорбционных свойств полиамфолитов. Изучение механизма взаимодействия амфотерных гидрогелей с разноименно заряженными веществами позволит не только получить высокоэффективные сорбенты, обладающие высокой сорбционной емкостью и устойчивостью к изменениям рН и ионной силы среды, но и значительно расширить область использования полимеров амфотерного типа.

Ввиду своих уникальных свойств, включая наличие кислотных и основных функциональных групп, полиамфолитные гидрогели являются перспективными сорбентами. Они обладают устойчивостью к изменению рН и ионной силы водного раствора, а также могут взаимодействовать с разноименно заряженными веществами. Наличие большего числа активных центров в структуре полиамфолитных гидрогелей по сравнению с традиционными сорбентами позволит повысить эффективность удаления красителей и тяжелых металлов из водных растворов. Важным отличием полиамфолитных гидрогелей от традиционных сорбентов является их повышенная эффективность при использовании для очистки от красителей и тяжелых металлов, а также способность к регенерации.

**Степень разработанности темы исследования.** В настоящее время сорбенты на основе полиамфолитных гидрогелей получают на основе акриловой кислоты и/или акриламида и азотсодержащих органических соединений с использованием инициатора и сшивающего агента. Традиционные методы их синтеза являются трудозатратными, так как требуют многостадийности процесса получения, а также высокой точности в концентрации участвующих в синтезе веществ с целью

получения гидрогеля с заранее заданными свойствами. Указанные недостатки не отражены в работах, представленных в литературе. Одним из способов решения этой проблемы является использование алифатических диаминов в качестве бифункционального агента, который обеспечивает наличие основных групп в получаемом гидрогеле и химическое сшивание полимера без использования дополнительных веществ. Ранее не исследовалась возможность использования алифатических диаминов для получения полиамфолитных гидрогелей и их сорбционная способность по отношению к красителям и тяжелым металлам.

**Цели и задачи.** Целью работы являлось получение и исследование основных физико-химических свойств полиамфолитных гидрогелей на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов, их сорбционной способности по отношению к красителям различной природы и комплексообразующей способности с  $\text{Cu}^{2+}$ .

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Получить полиамфолитные гидрогели на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов (этилендиамина, 1,3-диаминопропана, 1,4-диаминобутана).

2. Исследовать физико-химические характеристики полиамфолитных гидрогелей, в частности изучить влияние рН и ионного состава среды на равновесное набухания полиамфолитных гидрогелей.

3. Изучить сорбционные способности гидрогелей по отношению к красителями различной природы (индигокармину и пиразолоновому желтому) и изучение образования комплексного соединения полученных гидрогелей с  $\text{Cu}^{2+}$ .

4. Определить механизм взаимодействия полиамфолитных гидрогелей с красителями и  $\text{Cu}^{2+}$  по данным равновесной сорбции и компьютерного моделирования методом молекулярной динамики.

5. Провести сравнительный анализ физико-химических свойств полученных полиамфолитных гидрогелей на основе различных алифатических диаминов.

## **Научная новизна работы.**

1. Впервые получены полиамфолитные гидрогели нового состава на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов – этилендиамина, 1,3-диаминопропана и 1,4-диаминобутана

2. Показано влияние рН и ионного состава среды на равновесное набухание полиамфолитных гидрогелей на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов.

3. Установлены закономерности сорбции красителей различной природы и  $\text{Cu}^{2+}$  полиамфолитными гидрогелями, а также предложен механизм их взаимодействия.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Предложены теоретические аспекты получения, а также установления некоторых свойств полиамфолитных гидрогелей на основе одноосновных органических непредельных поликислот и двухосновных азотистых органических оснований. Полученные полиамфолитные гидрогели могут быть использованы для извлечения тяжелых металлов из водных растворов, сорбции окрашенных примесей в водных растворах в условиях содержания сильных низкомолекулярных электролитов и при изменении рН рабочей среды ввиду отсутствия чувствительности к рН и ионной силе полученных гидрогелей на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов.

**Методология и методы исследования.** Синтез полиамфолитных гидрогелей проводили методом полимераналогичных превращений. В качестве исходных компонентов были использованы частично гидролизованный полиакриламид и алифатические диамины (этилендиамин, 1,3-диаминопропан, 1,4-диаминобутан). Смешивание компонентов проводили при температуре 60 °С при постоянном перемешивании в течение 60 минут.

Качественный анализ полученных полиамфолитных гидрогелей проводили методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2201 (Санкт-Петербург, Россия). Параметры полимерной сетки полученных гидрогелей изучали с использованием теории Флори-Ренера. Исследования влияния рН и ионной силы

водного раствора на набухание полиамфолитных гидрогелей проводили гравиметрическим методом. Сорбционную способность полученных полимеров исследовали оптическим методом на фотометре КФК-3 (Санкт-Петербург, Россия). Элементный анализ полимерметаллических комплексов проводили на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 7000 DV (Санкт-Петербург, Россия). Термогравиметрический анализ полученных полиамфолит-металлических комплексов проводили на приборе Shimadzu DTG-60A методом синхронного термического анализа, выполненного в режиме ДТА-ТГ в интервале температур 25-800°C (Санкт-Петербург, Россия). Компьютерное моделирование процессов взаимодействия красителей и  $\text{Cu}^{2+}$  проводили с использованием программного обеспечения EriK, Schrödinger Inc (Тверь, Россия).

#### **Положения, выносимые на защиту:**

– новый состав полиамфолитных гидрогелей, полученных на основе одноосновных органических непредельных поликислот и двухосновных азотистых органических оснований;

– зависимости физико-химических свойств полиамфолитных гидрогелей на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов от pH и ионного состава водного раствора

– результаты исследования сорбционной способности полученных гидрогелей по отношению к красителям различной природы и комплексообразования с  $\text{Cu}^{2+}$  и предложенный механизм их взаимодействия.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность результатов исследования обеспечена применением надежных аналитических методов и стандартной измерительной аппаратуры, а также согласованностью полученных результатов и их сопоставлением со справочными и литературными источниками; теория основана на достоверных и проверяемых данных и в целом соответствует современным представлениям в научной литературе по работе; идея базируется на критическом анализе отечественных и зарубежных литературных данных по тематике исследования; использованы общепринятые экспериментальные методы анализа, известные подходы и соответствующие

решаемым задачам методы обработки и теоретического анализа экспериментальных результатов; установлено качественное и количественное совпадение авторских результатов с результатами по близким аналогам материалов, представленными в независимых источниках по данной тематике; использован широкий набор современных методик сбора и анализа исходной информации, методов анализа и стандартизованных методик.

Основные результаты диссертационных исследований представлены на международных и всероссийских конференциях: VI Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие технологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2019); VI Всероссийская научно-практическая конференция студентов и преподавателей с международным участием "Дни науки -2019" (Санкт-Петербург, 2019); VI Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (Санкт-Петербург, 2019); IX научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий, посвященных 150-летию открытия Периодического закона химических элементов Д.И. Менделеевым "НЕДЕЛЯ НАУКИ-2019" (с международным участием) (Санкт-Петербург, 2019); V Всероссийская студенческая конференция с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов «Химия и химическое образование XXI века (Санкт-Петербург, 2019); VI Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (Санкт-Петербург, 2020); Международная научная конференция «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» (Санкт-Петербург, 2020); Восьмая Всероссийская Каргинская конференции «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ "ПОЛИМЕРЫ-2020"». – (Москва, 2020); Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных в рамках Каргинских чтений (Тверь, 2020); IX Межвузовская конференция-конкурс (с международным участием) научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР А.А. Яковкина (Санкт-Петербург, 2020); X научно-техническая



конференция «Неделя науки – 2020» (Санкт-Петербург, 2020); XXIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2020); II Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» (Санкт-Петербург, 2021); XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2021); VI Всероссийская студенческая конференция с международным участием, посвященной 310-летию со дня рождения М.В. Ломоносова «Химия и химическое образование XXI века» (Санкт-Петербург, 2021); XXXII Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А. А. Тагер «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2022); XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2022); XII научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) «Неделя науки-2022» (Санкт-Петербург, 2022); XIII научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) в рамках мероприятий 2023 года по проведению в Российской Федерации Десятилетия науки и технологий «Неделя науки 2023» (Санкт-Петербург, 2023); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва, 2023).

По теме диссертации опубликовано 35 научных работ: 2 патента РФ, 11 статей в рецензируемых научных журналах, в т.ч. 6 статей, вошедших в международные базы данных Web of Science и Scopus, и тезисы 22 докладов на научных конференциях.

**Личный вклад соискателя.** Автором проведен обзор литературы по теме исследования, сформулированы цели и задачи, а также проведено планирование эксперимента. Автором был проведен синтез полиамфолитных гидрогелей, определено влияние рН и ионной силы на их физико-химические свойства, а также

определена их сорбционная способность по отношению к красителям различной природы и  $\text{Cu}^{2+}$  и предложен механизм их взаимодействия Автор принимал непосредственное участие в обработке и обосновании полученных в ходе исследования результатов и подготовке всех публикаций.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1-2), описания экспериментальных методов синтеза и исследования материалов (глава 3), обсуждения основных результатов работы (главы 4-7), заключения, списка цитируемых источников литературы, включающего 124 наименования. Общий объем работы составляет 100 страниц, включая 54 рисунка и 10 таблиц.

Результаты проведенного исследования соответствуют п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»; п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»; п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия (химические науки) и требованиям критериев 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней».

# ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИАМФОЛИТОВ

## 1.1 Синтез полиамфолитов

### 1.1.1 Annealed полиамфолиты

Annealed полиамфолиты представляют собой сополимеры, состоящие из слабой кислоты/слабого основания, сильной кислоты/слабого основания и наоборот, мономеров сильной кислоты/сильного основания, в которых суммарный заряд и распределение заряда по цепи контролируются, главным образом, изменением рН раствора. Типичными полиамфолитами данного типа, состоящими из слабых кислотных и основных групп, являются сополимеры акриловой (или метакриловой) кислоты и винилпиридинов, которые были впервые синтезированы в 1950-х годах Элфри и Качальски [1-4]. К полиамфолитам с сильной кислотой/сильным основанием можно отнести, например, сополимеры винил- или стиролсульфоновой кислоты и N-замещенных производных аллиламина.

Обычно радикальная сополимеризация кислотных и основных мономеров приводит к образованию статистических сополимеров из-за разницы в реакционной способности мономеров. Классическим примером является сополимеризация 2-винилпиридина (слабое основание) и метакриловой кислоты (слабая кислота), которая приводит к образованию статистических сополимеров. Способность мономеров ионизироваться или образовывать водородные связи может существенно влиять на особенности реакции сополимеризации. Значительное влияние образования солевых и водородных связей между кислотными и основными мономерами на кинетику и механизм радикальной сополимеризации подробно обсуждалось Кабановым и др [5,6]. Было показано, что водородные связи способны существенно изменять реакционную способность мономеров и радикалов, если гетероатом и реакционный центр будут участвовать в формировании единой  $\pi$ -сопряженной системы.

Авторами в своем исследовании [7] было установлено, что смесь акриламида (AA) и 4-винилпиридина (4VP) в пределах ограниченного диапазона концентраций подвергается самопроизвольной сополимеризации, в результате чего получается эквимольный полиамфолит с низкой молекулярной массой. Исследование

влияния температуры на процесс полимеризации показал, что реакция протекает даже при 0°C. Сополимеризация при температуре 40°C протекает быстро на начальной стадии, постепенно замедляется со временем и заканчивается до израсходования всех мономеров. Радикальный инициатор не ускоряет сополимеризацию, но реакция катализируется этиловым эфиром трифторида бора, водой и ингибируется бутиламином. Эти результаты свидетельствуют о том, что спонтанная сополимеризация протекает по катионному механизму.

Образование чередующихся эквимольных сополимеров в широком диапазоне соотношений мономеров связано с образованием ионных пар между AA и 4VP. В то же время радикально иницируется сополимеризация метилакрилата и 4VP.

Авторы в своей работе [8] показали значительную роль водородных связей в сополимеризации производных винилэтилпропина и метакриловой кислоты (MAA). Состав сополимеров, образующихся в метаноле, обогащен MAA, в то время как в смеси метанол-вода (1:1) полиамфолиты имеют чередующуюся структуру. Вероятно, это связано с участием молекул воды в образовании водородных связей с мономерами.

Синтез полиамфолитов с чередующейся структурой может быть достигнут сополимеризацией малеинового ангидрида (MAAn) и N-винилсукцинимида (VSI) с последующим кислотным гидролизом [9]; малеиновой кислоты (MA) и производных аллил или диаллиламина [10, 11]; фумаровой кислоты и 2-метил-5-винилпиридина (2M5VP) или N, N-диэтиламиноэтилметакрилат (DEAEM) [12]; акриловой кислоты и 2-этил-2-оксазолин посредством сложного механизма переноса заряда через промежуточные цвиттерионы [13]; MAA и N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом (DEAEM) при pH=7,2, когда два мономера полностью ионизированы [3,14,15]; винилэтилового эфира и N,N-диэтиламинопропилмоноамида малеиновой кислоты [16].

Чередующиеся полиамфолиты, содержащие две кислотные и одну основную группы, были получены сополимеризацией малеинового ангидрида (MAAn) и N-винилсукцинимида (VSI) с последующим кислотным гидролизом [14].

Полученные сополимеры содержат оба мономерных компонента в эквимолярной части с отклонением в пределах  $\pm 5\%$ . Полученные результаты исследований свидетельствуют о том, что сополимеры обладают сильно чередующейся последовательностью. Получение чередующихся полиамфолитов исследовали путем гидролиза MAn-VSI кислотой, щелочью или гидразингидрохлоридом.

Показано, что только кислотный гидролиз индуцирует полиамфолиты, тогда как щелочной гидролиз приводит к образованию карбоновых групп без воздействия на имидные группы (рисунок 1.1).

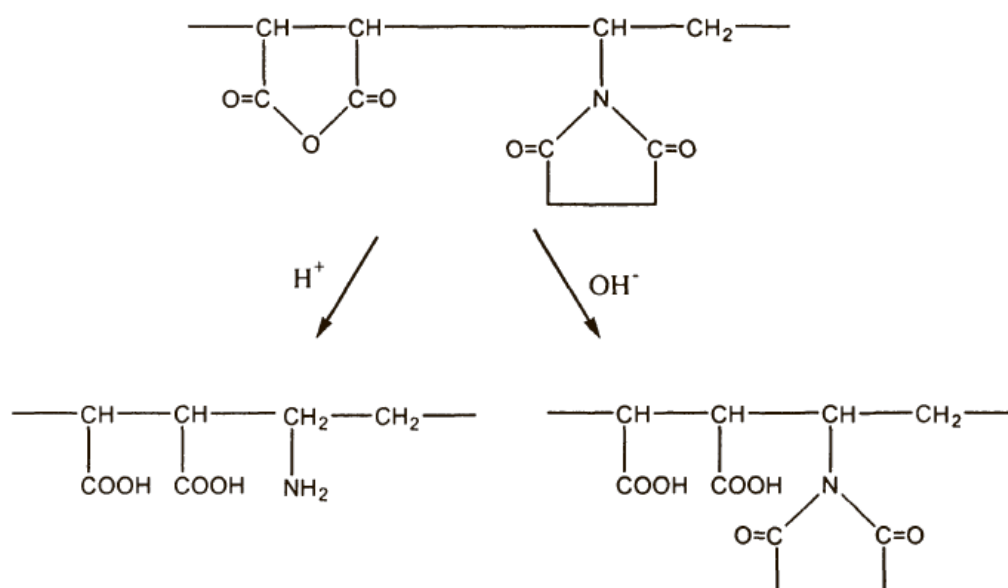


Рисунок 1.1 – Получение сополимера на основе MAn и VSI кислотным и щелочным гидролизом

Частичный гидролиз сополимеров происходит в среде гидразингидрохлорида. Авторы [17,18] сообщили о способе синтеза обычных амфотерных сополимеров на основе DEAEМ (или 2M5VP) и этилен-1,2-дикарбоновых кислот в цис- и транс-конфигурациях (малеиновая и фумаровая кислоты соответственно). Ионное взаимодействие между кислотными и основными мономерами определяет микроструктуру сополимеров. Во время сополимеризации фумаровой кислоты и DEAEМ композиция сополимеров обогащается более активным DEAEМ, даже если фумаровая кислота содержится в избытке в исходном мономере. Поскольку в

процессе сополимеризации мономеры находятся в бифункциональной комплексной форме, общее соотношение между аминными и карбоновыми группами остается постоянным.

Сополимеризация МАА с виниловыми эфирами, содержащие первичные или третичные аминогруппы в боковой цепи, позволяет повысить реакционную способность последних в процессе радикальной полимеризации. Например, виниловый эфир алкалоида люпинина образует эквимольные солевые связи с метакриловой кислотой в этаноле за счет миграции протонов из МАА в третичный азот хинолизидинового цикла [19]. В результате бифункциональный мономерный комплекс сополимеризуется с МАА и образует амфотерный продукт. При этом комплексообразование алкалоида люпинина с МАА приводит к инверсии хинолизидинового цикла (рисунок 1.2).

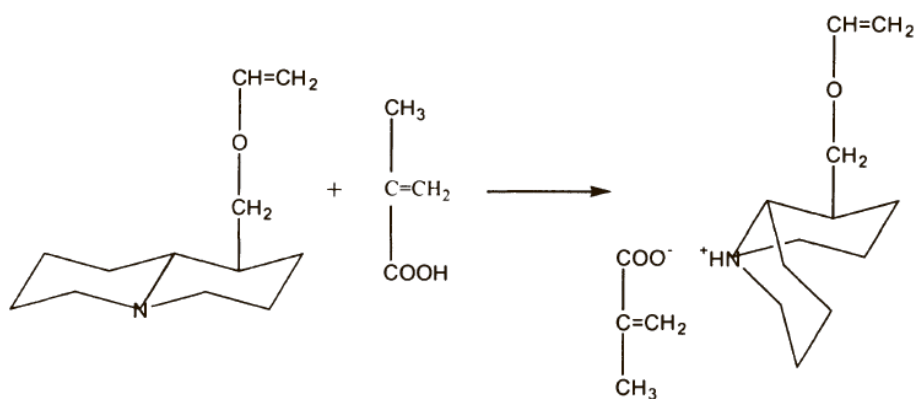


Рисунок 1.2 – Реакция получения сополимера винилового эфира люпинина и МАА

Также было показано, что скорость сополимеризации уменьшается с увеличением содержания винилового эфира алкалоида люпинина в реакционной смеси. Вероятно, на первом этапе происходит медленная сополимеризация бифункционального комплексного мономера с МАА. Дальнейшее расходование бифункционального комплексного мономера в реакционной смеси приводит к увеличению скорости реакции. Независимо от состава мономеров в сырье максимальное содержание винилового эфира алкалоида люпинина в конечном продукте не превышает 25 мол. %.

Полиамфолиты различной микроструктуры, состоящие из 2VP-АА, могут быть синтезированы сополимеризацией либо АА и 2VP, либо этилакрилата (ЕА) и 2VP, а также прививкой 2VP к полиэтилакрилату [20]. В последних двух случаях сложноэфирные группы подвергаются омылению. Поскольку активность АА и 2VP сильно различаются, структура получаемых полиамфолитов в основном случайна.

Группа Стилле [21,22] была первой, кто синтезировал блокполиамфолиты путем живой анионной полимеризации 2-винилпиридина и различных сложных эфиров акрилата и метакрилата с последующим омылением. Шульце и др [23] синтезировали высокомолекулярные блокполиамфолиты из трет-бутилметакрилата (ТВМА) и 4-VP. Сначала ТВМА полимеризовали в тетрагидрофуране с бутил-Li при 273 К. Через 1 час отбирали пробу и разбавляли спиртом, чтобы получить первый блок в качестве эталона. Затем в живую полимерную систему был добавлен 4-VP. После метилирования пиридиновых звеньев метилиодидом и последующего гидролиза сложноэфирных групп были получены амфолитные блок-сополимеры. Полимеризация с групповым переносом удобна для синтеза мультиблочных сополимеров [24]. Помимо ТВМА, широко используются триметилсилилметакрилат (ТМСМА), тетрагидропиранилметакрилат (ТНРМА) и бензилметакрилат (ВМА) для получения прекурсоров блокполиамфолитов, содержащих МАА.

ТМСМА является привлекательным предшественником РМАА из-за его коммерческой доступности и простоты метанолиза или гидролиза с использованием слабокислотного катализа или без него. Однако для полимеров с более высокой молекулярной массой ТНРМА является лучшим выбором. На рисунке 1.3 показана схема снятия защиты с ТМСМА, ТНРМА, ТВМА и ВМА.

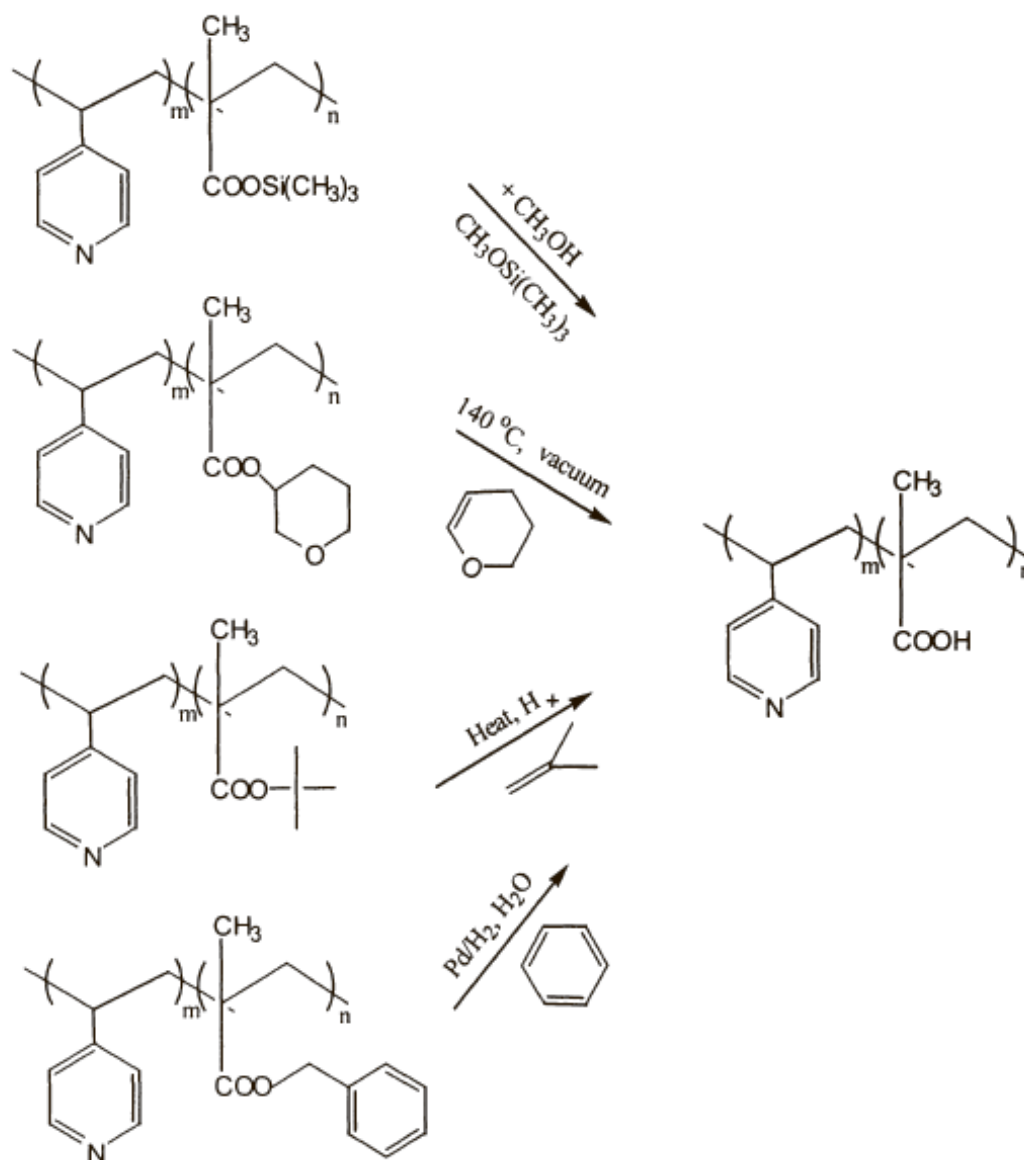


Рисунок 1.3 – Схема снятия защиты с TMSMA, THPMA, TBMA и BMA.

### 1.1.2 Quenched полиамфолиты

Quenched полиамфолиты [25] представляют собой полностью заряженные полиамфолиты, полученные из заряженных катионных и анионных мономеров, сохраняющих, в отличие от annealed полиамфолитов, их соответствующие заряды в широком диапазоне pH.

Существует несколько путей синтеза quenched полиамфолитов [26]:

— сополимеризация заряженных катионных и анионных мономеров в водном растворе;



— микроэмульсионная полимеризация противоположно заряженных мономеров;

— полимеризация цвиттерионных мономеров

Типичным примером quenched полиамфолита является сополимер 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната (NaAMPS) и 2-акриламидо-2-метилпропоилдиметиламмонийхлорида (AMPDAC) (рисунок 1.4).

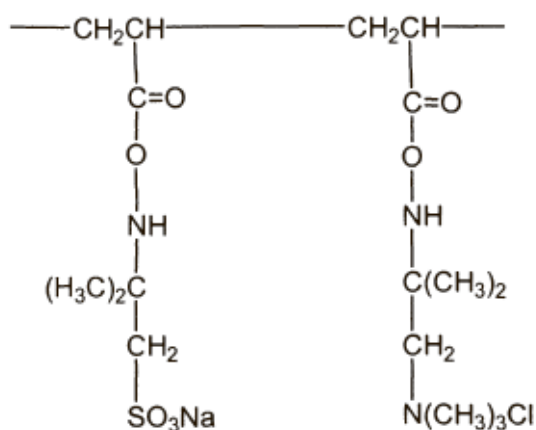


Рисунок 1.4 – Сополимер NaAMPS и AMPDAC

Саламон и соавторы [27-29] впервые синтезировали катионно-анионные пары мономеров путем либо реакции нейтрализации, либо осаждения заряженных противоионов мономера в виде соли серебра.

Например, стехиометрическая смесь 2-метакрилоилоксиэтилтриметиламмония йодида (METMAI) и серебряная соль 2-меткарилоилоксиэтансульфоната ( $\text{AgMES}$ ) дают  $\text{AgI}$  в виде осадка, а METMA-MES в виде мономеров ионной пары в растворе [30] (рисунок 1.5).

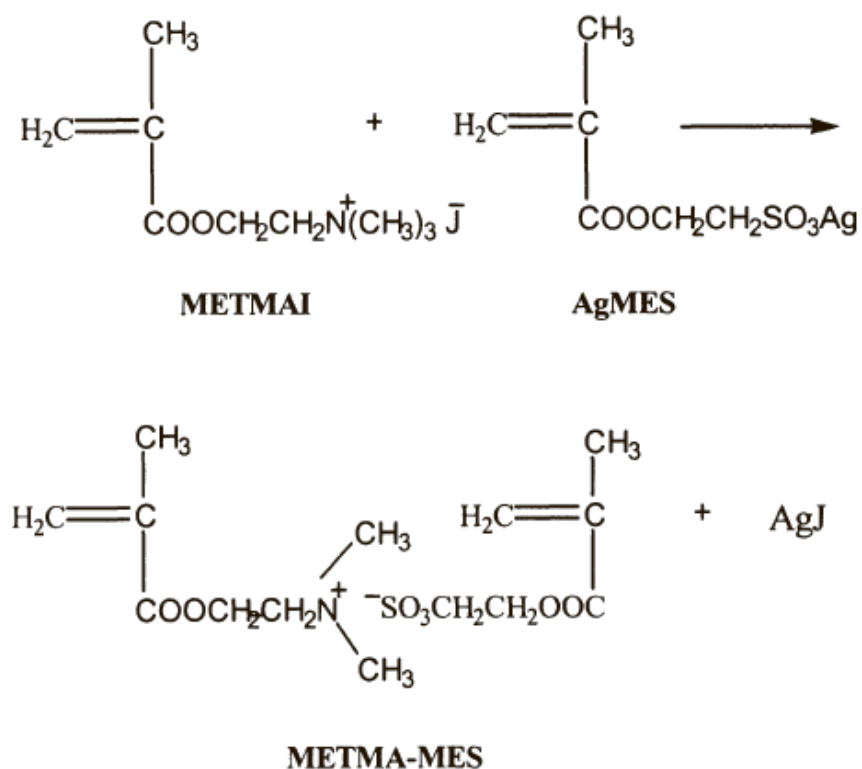


Рисунок 1.5 – Реакция получения METMA-MES

Полимеризация таких ионных пар приводит к образованию эквимольного quenched полиамфолита без неорганических противоионов. Quenched полиамфолиты, приготовленные в растворе, имеют тенденцию образовывать чередующуюся структуру в результате сильных электростатических сил притяжения, действующих между противоположно заряженными мономерами.

На реакционную способность получаемых quenched сополимеров оказывает влияние присутствие низкомолекулярного электролита в реакционной смеси.

В своей работе [31] авторы показали, что на реакционную способность NaAMPS и MADQUAT существенное влияние оказывает способ синтеза, что объясняется специфическими физическими и/или химическими процессами, возникающие в ходе синтеза. Было показано, что сополимеры полученные в микроэмульсии и в растворе имеют существенные различия в микроструктуре. При проведении микроэмульсионной полимеризации сополимеры проявляют тенденцию к образованию поли-NaAMPS и поли-MADQUAT последовательностей, которые длиннее, чем в случайном сополимере того же

химического состава. В случае полимеризации в растворе макромолекулы представляют собой большое количество последовательностей, в которых чередуются звенья NaAMPS и MADQUAT. Получение чередующихся сополимеров может быть объяснено происходящим образованием мономерных пар в водном растворе в результате сильного электростатического взаимодействия.

Напротив, для микроэмульсионной полимеризации кулоновское притяжение между противоположно заряженными мономерами значительно снижается. Это может быть связано с высокой локальной концентрацией мономера в микроэмульсии по сравнению с концентрацией в водном растворе, что должно приводить к усиленному экранированию полиионов противоионами.

Те же авторы [31] синтезировали две серии полиамфолитных терполимеров с низкой плотностью заряда, содержащих акриламид (AAm) в качестве неионного водорастворимого мономера и NaAMPS и MADQUAT методом микроэмульсионной полимеризации.

Первая серия образцов (серия А) представляет собой полиамфолиты, полученные из мономеров со сбалансированной стехиометрией со степенью конверсии в диапазоне 10-90%. Вторая серия образцов (серия В) представляет собой полиамфолиты, полученные из мономеров с несбалансированной стехиометрией при низкой степени превращения <3%. Для сополимеров серии А, содержащих NaAMPS/AAm/MADQUAT в различном мольном соотношении, введение катионного мономера происходит быстрее, чем NaAMPS и AAm. В начале полимеризации полимерные цепи заряжены положительно, в то время как при высокой степени конверсии терполимер состоит из смеси положительно и отрицательно заряженных цепей.

Была также использована микроэмульсионная полимеризация для получения серии гидрофобно модифицированных полиамфолитов, реологические свойства которых могут контролироваться структурой гидрофоба, составом, степенью гидрофобности, распределением гидрофобных звеньев вдоль основной цепи, а также природой и количеством гидрофильных мономерных звеньев [32-34] с получением нового терполимера акриламида с акрилатом натрия и (2-

метакрилоилоксиэтил) триметиламмонийхлоридом, инициированного гамма-излучением  $^{60}\text{Co}$  в обратной эмульсии.

### 1.1.3 Сшитые полиамфолиты

Существует несколько способов получения сшитых полимеров. Самыми распространенными являются:

1. Химическая сшивка. В этом случае бифункциональный сшивающий агент добавляют в разбавленный раствор гидрофильного полимера. Последний содержит функциональные группы, которые способны реагировать с сшивающим агентом.

2. Свободно-радикальная полимеризация гидрогелей. Здесь в реакционную смесь мономеров добавляется дифункциональный сшивающий агент. Химия свободно-радикальной полимеризации включает инициирование, развитие (размножение), передачу цепи и стадию обрыва цепи, приводящей к образованию сшитой полимерной цепи [35].

Синтетические полимерные гели находятся в двух фазовых состояниях – в набухом и сколлапсированном.

Полимерные гидрогели с амфотерными свойствами могут быть получены путем ковалентного сшивания, такого как сшивающая сополимеризация кислотных и основных мономеров (1), сшивание линейных амфотерных прекурсоров (2) или путем физического сшивания, такого как полиэлектролитные комплексы (3), или же путем захвата линейной поликислоты (или полиоснования) в полиосновную (или поликислотную) гелевую матрицу (4). Сетки, состоящие из противоположно заряженных взаимопроникающих полиэлектролитов (5), также ведут себя как полиамфолиты (рисунок 1.6). Кроме того, гидрогели амфотерного типа могут быть получены путем модификации природных полимеров [36].

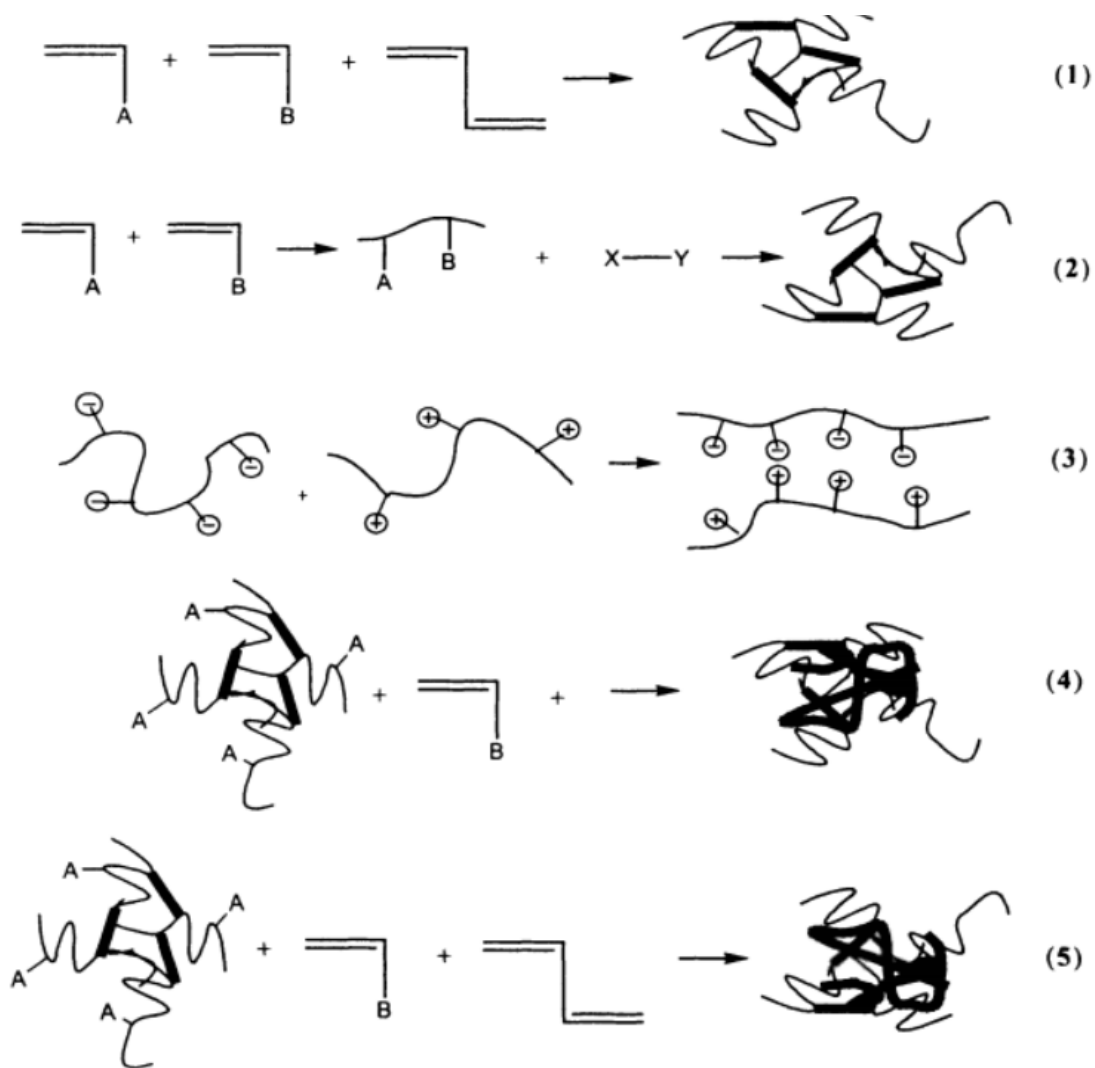


Рисунок 1.6 – Способы получения полиамфолитных гидрогелей

В работе [35] приведена методика получения полиамфолитовых гелей. Полиамфолитные микрогели на основе 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (NaAMPS) и хлорида 2-(метакрилоилокси)этилтриметиламмония были синтезированы в присутствии сшивающего агента N,N-метиленабисакриламида (МВА) с использованием метода обратной микроэмульсии [37]. Наиболее простой способ получения амфотерных гидрогелевых микросфер заключается в полимеризации анионных и катионных мономеров с гидрофильным мономером и сшивающим агентом в гетерогенной системе [38]. В работе [39] преобразовали существующий латекс из сополимера стирола и акриламида в амфотерный. Гидрогелевые микросферы, полученные осажденной полимеризацией п-

нитрофенилакрилата с акриламидом, метакриловой кислотой и N,N-метиленабисакриламидом [40] превращали в амфотерные путем реакции звеньев п-нитрофенилакрилата с этилендиамином (EDA).

Su E. и соавторы [41] исследовали процесс получения полиамфолитного гидрогеля, основанного на электростатических и гидрофобных взаимодействиях. Гидрогели были получены путем фотополимеризации неионного мономера N,N-диметилакриламида (DMA) с ионными мономерами акриловой кислотой (AAc) и 4-винилпиридином (4VP) в условиях, не содержащих растворителей (рисунок 1.7). Выбор этих мономеров в качестве исходных компонентов для получения супрамолекулярных гидрогелей обусловлен тем фактом, что как поли (DMA), так и поли (4VP) являются полимерами-акцепторами протонов, способными образовывать интерполимерные комплексы с несколькими полимерами-донорами протонов, такими как поли(AAc) [42]. Было показано, что поли(AAc) и поли(4VP) образуют комплексы с водородными связями в водных растворах посредством кооперативных взаимодействий водородных связей [43].

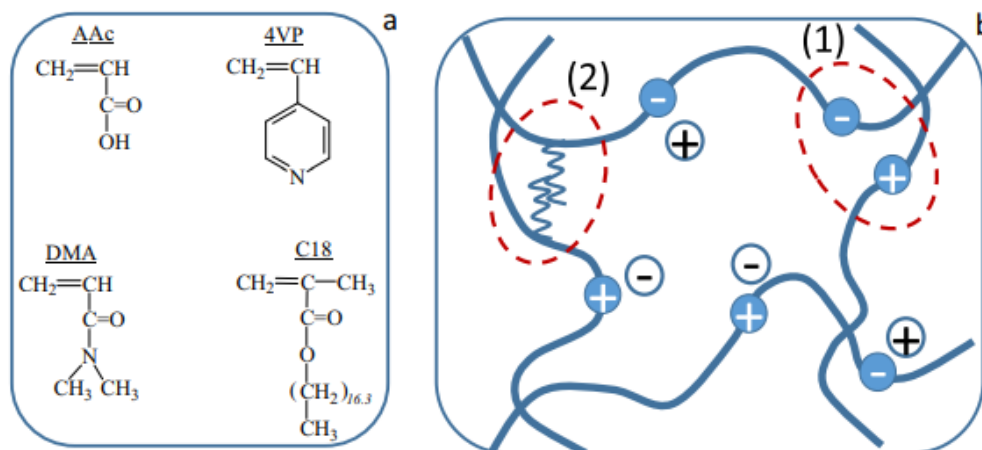


Рисунок 1.7 – Структура мономеров, используемых при получении полиамфолитных гидрогелей(а) и схема, показывающая межмолекулярные электростатические взаимодействия между ионизированными сегментами AAc и 4VP (1) и гидрофобные взаимодействия между сегментами C18 полиамфолитных гидрогелей (2) (б).

Электростатические взаимодействия между сегментами ААс и 4VP, несущие слабые анионные и катионные группы, соответственно, как и гидрофобные взаимодействия между сегментами С18 создают межмолекулярные связи, действующие как зоны физического сшивания, которые стабильны в воде.

## 1.2 Свойства полиамфолитов

Главной особенностью полиамфолитов является наличие изоэлектрической точки (ИЭТ) при определенном значении рН, в которой одновременно ионизируют кислотные и основные группы, что приводит к сворачиванию макромолекулы в глобулярный клубок. Как правило, в ИЭТ вязкость или степень набухания полиамфолитов стремится к нулю, однако, если полимер имеет блочную структуру, то в этой точке происходит высаливание полиамфолита в раствор. В присутствии сильного электролита, например NaCl, в ИЭТ макромолекула наоборот принимает максимальный размер, как следствие, вязкость или степень набухания достигают максимума. Такое явление называется «антиполиэлектролитным» эффектом.

По мере того, как рН увеличивается или уменьшается от ИЭТ, общий заряд полиамфолита будет меняться, вызывая электростатические силы отталкивания между одноименно заряженными областями, увеличивая и расширяя полимерную сетку полиамфолита. Точно так же, когда присутствуют ионы соли, ионы нарушают электростатические взаимодействия между противоположно заряженными областями субъединиц. Это также вызывает набухание полиамфолита, как схематично показано на рисунке 1.8 [44, 45].

Антиполиэлектролитный эффект частично обусловлен экранирующим эффектом мономерных ионов, снижающих силу комплексообразующих взаимодействий среди противоположно заряженных групп той же или соседней макромолекулы.

В работе Н. Хіао и сотр. [46] было обнаружено, что в водном растворе вблизи ИЭТ вязкость полиамфолита минимальна, что связано с электростатическими взаимодействиями, которые обусловлены образованием межмолекулярных агрегатов и уменьшением гидродинамического радиуса макромолекулы. Однако в водно-солевом растворе из-за уменьшения эффекта экранирования низкомолекулярными электролитами вязкость в ИЭТ выше, чем в водном растворе. Kathmannan E. и сотр. [47] получили аналогичные данные: в присутствии сильного электролита вязкость в ИЭТ выше, чем в водном растворе. Помимо сил внутри- и



межмолекулярного взаимодействия, на размер макромолекулы в водно-солевом растворе также оказывает влияние плотность заряда полимерной сетки.

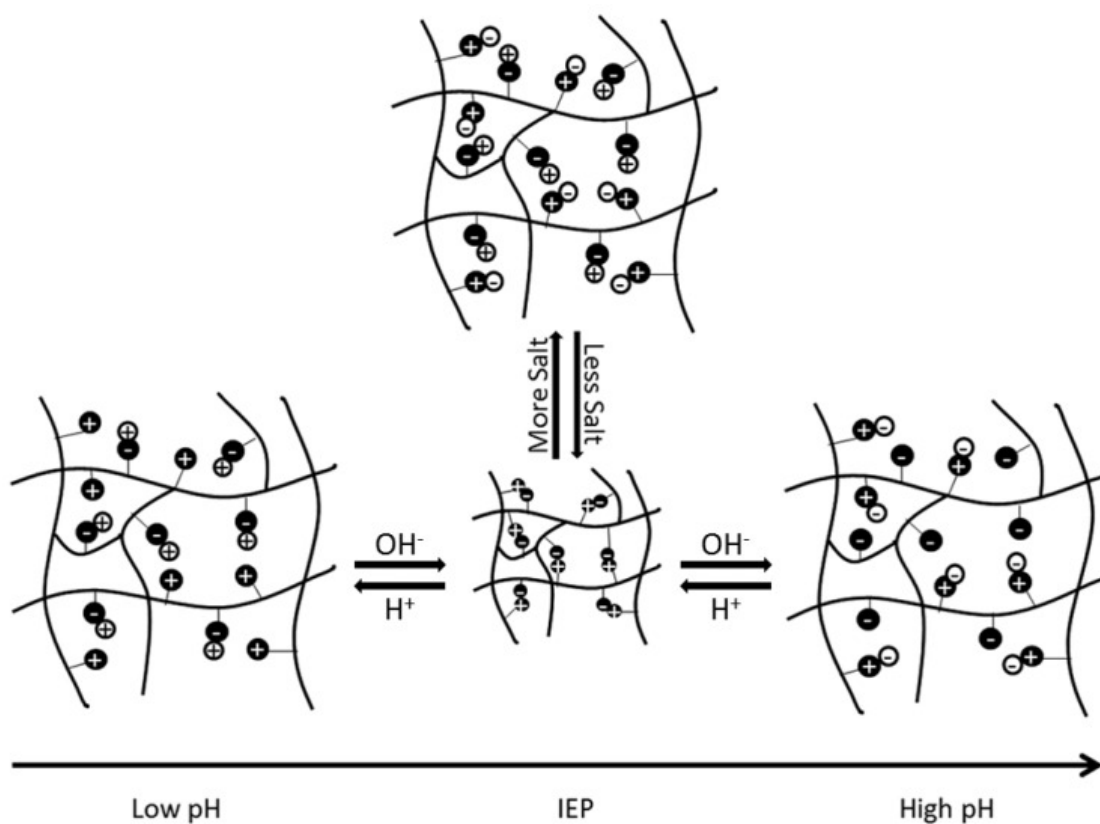


Рисунок 1.8 – Схематическое изображение влияния изменений рН и концентрации солей на электростатические взаимодействия внутри полиамфолитного гидрогеля

Такое объяснение влияния рН и ионной силы на конформационное состояние справедливо только для сбалансированных полиамфолитов, когда количество положительно и отрицательно заряженных групп практически одинаковое. В случае несбалансированных полиамфолитов их поведение обусловлено природой доминирующей группы (кислотной или основной) и аналогично поведению полиэлектролитов.

В работе [48] было рассмотрено влияние симметричности/ассиметричности заряда полимера на его физико-химические свойства. Показано, что преобладание одного из зарядов приводит к проявлению полиэлектролитного характера, в то

время, как повышение содержания цвиттерионного мономера в составе полиамфолита обуславливает проявление «антиполиэлектролитного» поведения.

Corpart и сотр. в работе [49] провели исследования влияния кислотно-основного соотношения на растворимость полиамфолитов в водном и водно-солевом растворах. Полиамфолиты получали путем сополимеризации 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и ((метакрилоилокси)этил)триметиламмония хлоридом с различным соотношением исходных компонентов. Установлено, что несбалансированные полиамфолиты растворимы в водном растворе с содержанием  $\text{NaCl} > 1\text{M}$ . Было показано, что в присутствии сильного низкомолекулярного электролита размер макромолекулы уменьшается с увеличением заряда полимерных цепей.

При небольшом отклонении симметричности заряда цепи на 25-30% полимеры образуют прозрачную, вязкую гомогенную фазу в чистой воде, что позволяет предположить, что полимерная цепь принимает вытянутую конформацию в растворе. Однако добавление  $\text{NaCl}$  значительно ухудшает растворимость, что обусловлено электростатическим отталкиванием между одинаково заряженными ионами. При этом макромолекула начинает сжиматься и выпадать в осадок.

Образец со сбалансированной стехиометрией нерастворим в чистой воде из-за сильного электростатического притяжения между катионным и анионным мономерами, то есть проявляет полиамфолитный характер. Присутствие сильного электролита обуславливает появление в растворе электростатического взаимодействия, уменьшая силу притяжения между одноименными ионами в воде. Добавление достаточного количества соли имеет тенденцию восстанавливать сколлапсированную цепь, которая становится растворимой.

Теория растворов гибких незаряженных полимеров с исключенным объемом в настоящее время хорошо развита, но свойства полиэлектролитов и особенно полиамфолитов рассматривались гораздо меньше с теоретической точки зрения. Хорошо известно, что полиамфолиты претерпевают фазовый переход от расширенной конфигурации к конденсированной микрофазе. Теория

полиамфолитов Эдвардса и др. [50] рассматривает изоэлектрическое состояние полиамфолитов как микроэлектролит, удовлетворяющий структуре типа Дебая-Хюккеля.

В своей работе Гутин и Шахнович [51] рассмотрели влияние суммарного заряда на конформацию цепи и представили идею удлинения глобулы полиамфолита. Однако их расчеты привели к неверной теоретической модели свойств асимметричных полиамфолитов. Согласно Добрынину и Рубинштейну [52], суммарный заряд типичной цепи полиамфолита не может быть равен нулю, так как она образуется путем случайной сополимеризации и, следовательно, имеет некоторый небольшой суммарный заряд, даже если вся система является нейтральной. Поэтому конформация цепи полиамфолита была пересмотрена в рамках простой двухпараметрической теории Флори. Согласно этой теории полиамфолит в чистом бессолевом растворе может находиться в следующих режимах:

1. Невозмущенный режим, при котором электростатические взаимодействия не имеют значения, а конформация полиамфолита контролируется качеством растворителя для незаряженной основной цепи. Он набухает в хорошем, в тетра-растворителе и разрушается в плохом растворителе.

2. Полиэлектролитный режим, при котором силы отталкивания между некомпенсированными зарядами преобладают над силами притяжения, вызванными колебаниями заряда. Цепочка растягивается в массив электростатических капель. Внутри этого массива статистика цепочки не нарушается электростатическими взаимодействиями и остается такой же, как в невозмущенном режиме. Следует подчеркнуть, что отталкивание между некомпенсированными зарядами не может быть экранировано другими зарядами в цепи.

3. Режим полиамфолита, при котором в этом режиме соотношение зарядов цепи полиамфолита является постоянным и равно его максимальному значению:

Притяжение между одноименно заряженными группами, вызванное колебаниями, уменьшает размер цепи с понижением температуры. Полиамфолиты

с меньшей асимметрией заряда не проявляют полиэлектролитного режима, т.е. они находятся в состоянии невозмущенного режима и непосредственно коллапсируют в глобулу (полиамфолитный режим).

Полиамфолиты с симметрией или ассиметрией заряда чаще называют сбалансированными или несбалансированными, соответственно. Эта важная характеристика полимеров амфотерного типа определяет их поведение в водных и водно-солевых растворах [53- 55].

Для сбалансированных полиамфолитов выделяют три режима набухания полимерной сетки:

1. Полиэлектролитный режим, в котором коллапс полимерной сетки проявляется всегда как фазовый переход в первом приближении. В этом режиме происходит сильное расширение сетки под действием осмотического давления противоионов.

2. Изоэлектрический режим, в котором полимерная сетка находится в сжатом состоянии даже в хорошем растворителе. Причинами этого режима являются видимые электростатические взаимодействия и очень маленькое осмотическое давление противоионов из-за их низкой концентрации.

3. Промежуточный режим, в котором может наблюдаться периодический коллапс полимерной сетки, как в полиэлектролитном режиме [56, 57].

В зависимости от сбалансированности полиамфолита можно выделить три формы влияния ионной силы водного раствора на поведение полиамфолита:

1. Когда преобладает одна из функциональных групп, равновесное набухание уменьшается с увеличением концентрации низкомолекулярного электролита (классический полиэлектролит)

2. Когда количество кислотных и основных групп практически одинаковое. В этом случае степень набухания увеличивается с увеличением концентрации электролита (антиполиэлектролитное поведение) [58]

В зависимости от режима, в котором находится полимерная сетка, сильный низкомолекулярный электролит будет оказывать различное влияние на набухание гидрогелей [59-62]:

1. В полиэлектролитном режиме в присутствии электролитов снижается осмотическое давление ионов, поскольку концентрация электролита внутри полимерной сетки становится меньше, чем снаружи. Увеличение концентрации соли приводит к коллапсу полимера. Характер набухания гидрогеля с дальнейшим увеличением содержания электролита становится похожим на набухание нейтральных гелей.

2. В случае изоэлектролического режима набухания концентрация электролита внутри сетки становится больше, чем в растворе, что приводит к появлению сил электростатического отталкивания. Чем выше концентрация низкомолекулярной соли, тем больше размер сетки.

3. В промежуточном режиме поведение гелей зависит от концентрации соли в растворе. Малая концентрация соли приводит к коллапсу полимерной сетки из-за преобладания эффекта экранирования. Полимер снова начинает набухать, когда концентрация электролита становится выше определенного значения.

В работе [63] было показано, что расстояние между заряженными функциональными группами вносит значительный вклад в процесс набухания полиамфолитов, находящегося в различных режимах (рисунок 1.9).

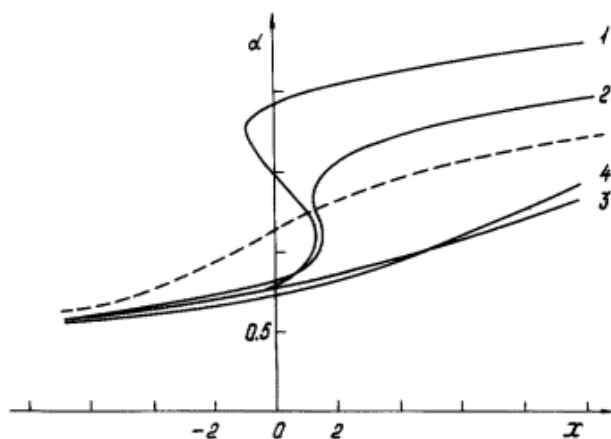


Рисунок 1.9 – Зависимости степени набухания  $\alpha$  от концентрации низкомолекулярного электролита в водном растворе: 1 – чистый водный раствор, 2 – раствор NaCl 0,001 г/см<sup>3</sup>, 3 – раствор NaCl 0,01 г/см<sup>3</sup>, 4 – раствор NaCl 0,03 г/см<sup>3</sup>. Пунктирная линия относится к электронейтральному полимеру.

Известно, что реакция ассоциации-диссоциации протекает в обоих направлениях и что всегда существует некоторая конечная доля ионных пар. Противоионы, образующие ионные пары, не участвуют в создании осмотического давления; таким образом, учет таких противоионов важен для правильного определения размеров сетки.

Концентрация ионных пар экспоненциально возрастает с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя  $\epsilon$ . Этот эффект следует учитывать в теории коллапса полиэлектролитных сеток, поскольку эффективные значения  $\epsilon$  в свернутом состоянии обычно намного меньше, чем в набухшем состоянии ( $\epsilon$  зависит главным образом от содержания воды, которое намного больше в набухших сетках). Этот эффект не был учтен в разработанных до сих пор теориях.

Рассмотрим процесс набухания полиамфолита, находящегося в водном растворе, на примере сополимера акриламида (AA), метакрилата натрия (SMA) и кватернизированного диметилсульфата (MVPQ), сшитого метиленбисакриламидом.

При введении групп MVPQ вместе с отрицательно заряженными группами SMA в структуру полиамфолита нейтрализация приводит к резкому уменьшению степени набухания гидрогеля. В изоэлектрической точке степень набухания имеет минимальное значение, а избыток катионных групп вызывает дополнительное набухание. По мере ухудшения качества растворителя набухание гелей уменьшается. При сравнении поведения нейтрального полиакриламида и исследуемого сополимера в изоэлектрическом состоянии было установлено, что набухание последнего уменьшается и его коллапс происходит при меньшем содержании этанола, как осадителя, по сравнению с нейтральным полимером.

Экспериментальное и теоретическое исследование влияния низкомолекулярных солей на набухание и коллапс полимера, несущего заряды одного знака, было проведено Ohmine и Tanaka [64]. В данной работе были исследованы слабозаряженные гели ПАА в смеси вода/ацетон различного состава. Было показано, что добавление низкомолекулярной соли уменьшает амплитуду и резкость коллапса и смещает его в область низкого содержания ацетона, как

осадителя. При более высоких концентрациях соли переход в свернутое состояние происходит непрерывно. Максимальная концентрация соли, при которой все еще возможно наблюдать скачкообразный переход, сильно зависит от валентности катиона. Для NaCl это в 1000 раз выше, чем для MgCl. Наблюдаемый эффект был объяснен на основе равновесия осмотического давления противоионов Доннана.

Набухание полиамфолитного геля вблизи изоэлектрической точки должно увеличиваться с увеличением ионной силы раствора. Для геля с небольшим превышением зарядов одного знака наблюдается более сложное поведение. При низких концентрациях электролита сетка должна сжиматься, а при дальнейшем увеличении ионной силы она должна набухать.

Эти теоретические предположения были подтверждены на примере упомянутых выше сополимеров AA-MVPQ-SMA. Для гелей с зарядами только одного знака и для полиамфолитных гелей с избытком отрицательных зарядов (степень нейтрализации  $P = 0,25$ ) добавление KBr приводит к снижению степени набухания. Для геля в изоэлектрической точке увеличение степени набухания наблюдается с увеличением концентрации электролита в системе. При низкой ионной силе степень набухания уменьшается, а затем, когда концентрация соли во внешнем растворе становится выше, чем концентрация заряженных групп в геле, объем образца увеличивается.

Теория растворов гибких незаряженных полимеров в настоящее время хорошо развита, но свойства полиэлектролитов и в особенности полиамфолитов намного меньше изучены с теоретической точки зрения. Эдвардс разработал теорию полиамфолитов, представляя изоэлектрическое состояние полиамфолита как микроэлектролит, удовлетворяющий структуре типа Дебая-Хюккеля.

Основное положение этой теории – добавление соли к раствору полиамфолита смещает точку, в которой полиамфолит разрушается. В случае полиамфолитов блочного строения возможно существование неоднородной гантелеобразной конфигурации макромолекулы в пространстве. Одна половина такой макромолекулы будет иметь избыток положительного заряда, а другая – отрицательного.

Гидрогели, похожие по своим свойствам на растворы полиамфолитов, получают сополимеризацией ионных мономеров, обладающих положительными и отрицательными зарядами в образующейся химической сшивке. Сильные гели полиамфолитов, несущие постоянные заряды, имеют установленный полный заряд и поэтому они не зависят от pH на стадии набухания. Заряд цепей таких гидрогелей можно варьировать только путём вариации соотношения и природы мономеров. Хотя полиамфолиты и находят применения во многих областях промышленности, они являются механически слабыми материалами из-за ковалентно сшитой структуры.

Электростатическое и гидрофобное воздействие создают внутримолекулярные связи между цепочками полимера, ведущие себя как физически связанные участки, которые стабильны в воде. Полиамфолитные гидрогели находятся в набухом состоянии при  $\text{pH} < 4$  и  $\text{pH} > 6$  и претерпевают переход из состояния ограниченного в неограниченного набухания между этими значениями pH из-за принятия макромолекулой развернутого вида на протяжении этого диапазона pH, включая изоэлектрическую точку. Такое поведение стадии набухания является результатом разницы pH между внутри- и надмолекулярной структурой гидрогеля.

Внутри- и межцепочечные взаимодействия в цвиттерионных полимерах побуждают полимерную цепь принимать конформацию свернутой спирали, что приводит к нерастворимости в чистой воде. Добавление низкомолекулярного электролита, например, NaCl, ослабляет внутри- и межцепочечные взаимодействия, а возникающие видимые электростатические отталкивания между одноименными ионами обуславливают расширение полимерной цепи с последующим растворением полицвиттерионных полимеров [65-67].

Первая количественная модель теории равновесного набухания, уравнение Флори-Ренера, сравнивает энтропийный вклад смешивания полимера и растворителя с упругой энергией, возникающей при набухании полимерной сетки с включением растворителя [68].



$$\frac{1}{\overline{M}_c} = \frac{2}{\overline{M}_n} - \frac{\ln(1 - \varphi_s) + \varphi_s + \chi\varphi_s^2}{V_1\rho_d[\varphi_s\frac{1}{3} - \frac{\varphi_s}{2}]}$$

Примечательно, что взаимодействие ионных гидрогелей с двухвалентными ионами, такими как ионы кальция, может привести к кратковременному ионному сшиванию или эффективному постоянному ионному сшиванию с трехвалентными ионами [69, 70]

В работе [69] показано, что при взаимодействии с катионом двухвалентного  $\text{Ca}^{2+}$  происходит кратковременное ионное сшивание или агрегация полимерных молекул. Это обуславливает коллапс полимерной сетки под действием  $\text{Ca}^{2+}$ . Авторы предполагают, что объемный переход из набухшего состояние в коллапсированное происходит под влиянием двух факторов: сила притяжения между полимерными сегментами, которые имеют тенденцию сжимать полимерную сетку, и силы отталкивания между одноименно заряженными группами (либо заряженными единицами полимера, либо подвижными ионами окружающего раствора).

## ГЛАВА 2. СОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ И МЕТАЛЛОВ

### 2.1 Сорбция красителей

Основной проблемой при удалении красителей является их высокая растворимость и высокое содержание в сточных водах, они трудно поддаются осаждению и не способны к самостоятельному биоразложению.

Shukla N.B. и сотр. в работе [71] показали, что степень удаления красителя из водного раствора напрямую зависит от природы сорбата и сорбента. Они установили, что нейтральные полимеры, в которых одинаковое количество анионных и катионных мономерных звеньев, адсорбировали наименьшее количество красителей. Полиэлектролиты с чистым положительным (или отрицательным) зарядом не адсорбировали катионный (или анионный) краситель, но адсорбировали анионный (или катионный) краситель соответственно. В диапазоне значений  $pH=4-10$  не происходит значительных изменений сорбционной способности полиамфолитов. Снижение сорбции метиленового синего при  $pH=2$  может быть обусловлено присутствием ионов  $H^+$ , конкурирующих с катионными группами красителя, а также из-за электростатического отталкивания положительно заряженной поверхности сорбента. Однако сорбция анионного красителя была максимальной в кислой среде, а при увеличении  $pH$  - снижалась. По мере увеличения  $pH$  среды количество отрицательно заряженных групп увеличивалось, а количество положительно заряженных групп уменьшалось. При  $pH=12$  отрицательно заряженный участок поверхности адсорбента не способствовал адсорбции анионного красителя из-за электростатического отталкивания [72].

Взаимодействие между красителем и полиамфолитным гидрогелем может меняться в зависимости от:

1. Гидрофобного эффекта, который проявляется в основном в водных растворах. Здесь происходит проникновение или взаимодействие ароматических колец азокрасителя в полимерную сетку.

2. Диполь-дипольного взаимодействия, которое проявляется между диполярными амидными группами на полимере и высоко поляризованными ароматическими группами молекул азокрасителя.

3. Образование водородных связей. Связеобразование этого типа предполагается между аминогруппами азокрасителя и протонами мономерных звеньев полимера.

4. Ион-ион взаимодействия, которые могут появляться между отрицательными зарядами сульфогрупп азокрасителя и положительным зарядом четвертичного азота пирролидинового кольца в полимерной цепи, приводящие к кето-енольной таутомерии.

Движущей силой процесса поглощения красителя является электростатическое связывание молекул красителя с положительными и отрицательными зарядами гидрогеля, то есть происходит постоянная миграция молекул красителя глубоко в объем геля.

В работе [73] изучена способность несбалансированных по заряду полиамфолитных гидрогелей образовывать комплексы с ионными красителями. Установлено, что гидрогели, содержащие избыток отрицательных и положительных зарядов, эффективно сорбируют метиленовый синий и метиленовый оранжевый, соответственно, благодаря электростатическому связыванию противоположно заряженных групп. Однако в случае сбалансированного гидрогеля противоположно заряженные группы компенсируют друг друга, и молекулы красителей не способны проникать в полимерную сетку. Проникновение молекул красителя внутрь полимерной сетки гидрогеля происходит с помощью ионного транспорта, или механизма переноса ионов, приводящего к сжатию геля.

Присутствие электролита может увеличить или уменьшить адсорбцию. При низком pH поведение системы сорбент-HCl-анионный краситель похоже на коллоидную систему. Добавление кислоты к раствору красителя приводит к уменьшению размера ДЭС. Видимые силы взаимодействия между красителем и сорбентом увеличиваются. Добавление NaOH вызывает конкуренцию с анионными

красителями и уменьшает сорбцию из-за более высокой реакционной способности гидроксильных групп по сравнению и малыми размерами по сравнению с алкилсульфоновыми группами красителя. Поэтому ОН- легко адсорбировались на положительно зараженной поверхности сорбента, препятствуя проникновению красителя в поры полимера [74].

В работе [75] была исследована способность сульфобетаиновых криогелей сорбировать красители различной природы из водного раствора. Полимер был получен свободнорадикальной полимеризацией из высокорастворимого в воде сшивающего агента N,N,N',N'-тетраметил-N,N'-бис(2-этилметакрилат)-пропил-1,3-диаммонийдигбромида и сульфобетаинового мономера 2-(N-3-сульфопропил-N,N-диметиламмоний)этилметакрилат. Полученные криогели сорбируют метиленовый оранжевый, в то время, как взаимодействия с метиленовым синим не происходит. Было показано, что смеси красителей могут быть разделены путем селективной адсорбции метиленового оранжевого криогелем, при этом метиленовый синий будет оставаться в растворе.

Термодинамические данные могут предсказать только конечное состояние системы в отличие от начального неравновесного. Процесс сорбции может включать ионный обмен, хелатирование, физическую и химическую сорбцию [76].

Катионный характер хитозана позволяет использовать его для удаления анионных красителей. В сточных водах обычно содержатся анионные и катионные красители, поэтому использование полиамфолитов является перспективным направлением в водоочистке. В работе Эррера-Гонсалес А.М. и сотр. [77] исследовался химически модифицированный амфотерный хитозан для удаления красителей анионной и катионной природы. Получены два полиамфолита - модифицированный 2-формилбензосульфонатом хитозан (P1), содержащий одну сульфогруппу, и модифицированный 4-формил-1,3-дисульфонатом натрия, содержащий 2 сульфогруппы. В последствии P1 и P2 сшивали эпихлоргидрином (полиамфолит P3 и P4 соответственно). В работе проводили сорбцию 4 красителей: 2 катионных (метиленовый голубой и максилон красный 2GL) и 2 анионных (светопрочные красители сириус зеленый и сириус бирюзовый). Результаты

исследований хорошо описываются моделью Ленгмюра. Рассчитанные значения  $R_L$  показали, что сорбция катионных и анионных красителей энергетически выгодна в случае обоих полиамфолитов. Таким образом, хемосорбция проявляется через образование монослоя, где катионные и анионные красители электростатически связаны с сульфо и аминогруппами соответственно.

Модель Ленгмюра предполагает, что адсорбция заканчивается образованием молекул адсорбата на гомогенной поверхности и взаимодействие между молекулами сорбата и сорбентом отсутствует.

Уравнение Ленгмюра предполагает монослойную сорбцию на поверхности, гомогенную поверхность сорбента и отсутствие взаимодействия между сорбатом и активными центрами сорбента. Рассчитанный коэффициент  $R_L$  по модели Ленгмюра во всех случаях стремится к 0, что свидетельствует о стремлении системы полиамфолитный гидрогель-краситель к необратимости.

Уравнение Фрейндлиха допускает многослойную сорбцию с неоднородной поверхностью сорбента. Если коэффициент  $n$  2-10 - благоприятная сорбция, 1-2 умеренно сложная сорбция, менее 1 плохая сорбция.

Модель Дубинина-Радушкевича представляет собой полуэмпирическое уравнение, в котором адсорбция протекает по механизму объемного заполнения пор. Предполагает протекание процесса с участием сил Ван-дер-ваальса, применимое для физической адсорбции. Эту модель часто используют для определения механизма сорбции по значениям кажущейся энергии адсорбции  $E$ . Если  $E$  1-8 кДж, то сорбция является физической. Если  $E$  8-16 кДж, то сорбция протекает по механизму ионного обмена. Если свыше 16 кДж – хемосорбция [78, 79].

## 2.2 Сорбция тяжелых металлов полиамфолитами

В водоочистке сорбенты могут использоваться для сбора драгоценных металлов или удаления токсичных следовых ионов [80-83]. Многие сорбенты обладают высокой эффективностью, однако из-за производственных затрат они являются дорогостоящими. Примером могут служить дорогостоящие хелатирующие смолы, используемые для специальных целей, например, для очищения и выделения ДНК, а также удаления катионов металлов.

Природные материалы, например, глина или цеолиты, способны взаимодействовать с сорбатом только на своей поверхности, в то время как полимерные материалы, например, гидрогели способны сорбировать не только на поверхности, но и в объёме [84].

Наибольший интерес представляют сорбенты, способные к регенерации, вторичной переработке и биоразложению в конце жизненного цикла, что поможет удешевить и усовершенствовать методы очистки сточных вод. Большинство коммерчески доступных сорбентов можно регенерировать, однако в некоторых случаях использованный материал, например, ионообменная смола, утилизируется путем сжигания [85].

Примером группы веществ, используемых для удаления тяжелых металлов, могут быть полиэлектролиты. Основным механизмом удаления ионов полиэлектролитами является ионный обмен или комплексообразование [86-91], а также путем осаждения [92]. Наибольший интерес представляют полиамфолиты за счет своих специфических свойств, описанных в предыдущих разделах.

Большинство коммерчески доступных ионообменников имеют в своей структуре либо анионные, либо катионные группы, из-за этого такие материалы могут быть использованы только в качестве анионита или катионита. В структуре полиамфолитов присутствуют оба типа групп, и они могут быть использованы как в качестве анионитов, так и в качестве катионитов в зависимости от pH [93, 94].

Цвиттерионные свойства полиамфолитных смол можно объяснить на примере имидазолкарбоксилатных смол, которые могут удалять различные ионы хрома [95]. В кислотной среде с избытком ионов водорода атом азота, включенный в

смолу, протонируется. Благодаря этому явлению азот может принимать участие в комплексообразовании анионов, таких как  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . С другой стороны, эта смола может легко заменять протоны из гидроксильной группы на катионы  $\text{Cr}^{3+}$  в щелочной среде. Благодаря этим явлениям один и тот же тип ионообменника может удалять различные виды хрома, такие как  $\text{Cr}^{3+}$  или  $\text{CrO}_4^{2-}$  [96].

Полиамфолиты можно классифицировать по двум критериям: растворимость в воде или природы функциональных групп, включенных в полимерную матрицу. Первая классификация могла бы основываться на том факте, что водорастворимые и нерастворимые в воде полиамфолиты функционируют по-разному. В присутствии водорастворимых полиамфолитов ионы металлов образуют комплексы с функциональными группами полимеров и удаляются из раствора в виде осадка.

В случае нерастворимых в воде полиамфолитов ионы удаляются в основном посредством обычного ионного обмена. Вторая классификация, основанная на функциональных группах, присутствующих в полимерной структуре этих материалов, различает полиамфолиты, содержащие карбоксилатные и 2-метилимидазольные группы, аминифосфоновые, диметилфосфиновые, иминодиуксусные или другие функциональные группы [97].

Ионообменный механизм улавливания катионов полиамфолитами можно увидеть на рисунке 2.1. Если смолу, содержащую аминометилфосфоновые группы, поместить в щелочную среду, где присутствуют катионы металлов, гидроксильные группы обменивают свои протоны на катион, доступный в растворе [97]. Этот вид обмена может быть эффективно осуществлен только при основных условиях с низким содержанием сопутствующих катионов водорода [98]. Если бы катионы металлов конкурировали с катионами водорода в кислой среде, обмен был бы возможен. Однако равновесие было бы в пользу катионов водорода, а не катионов металлов.

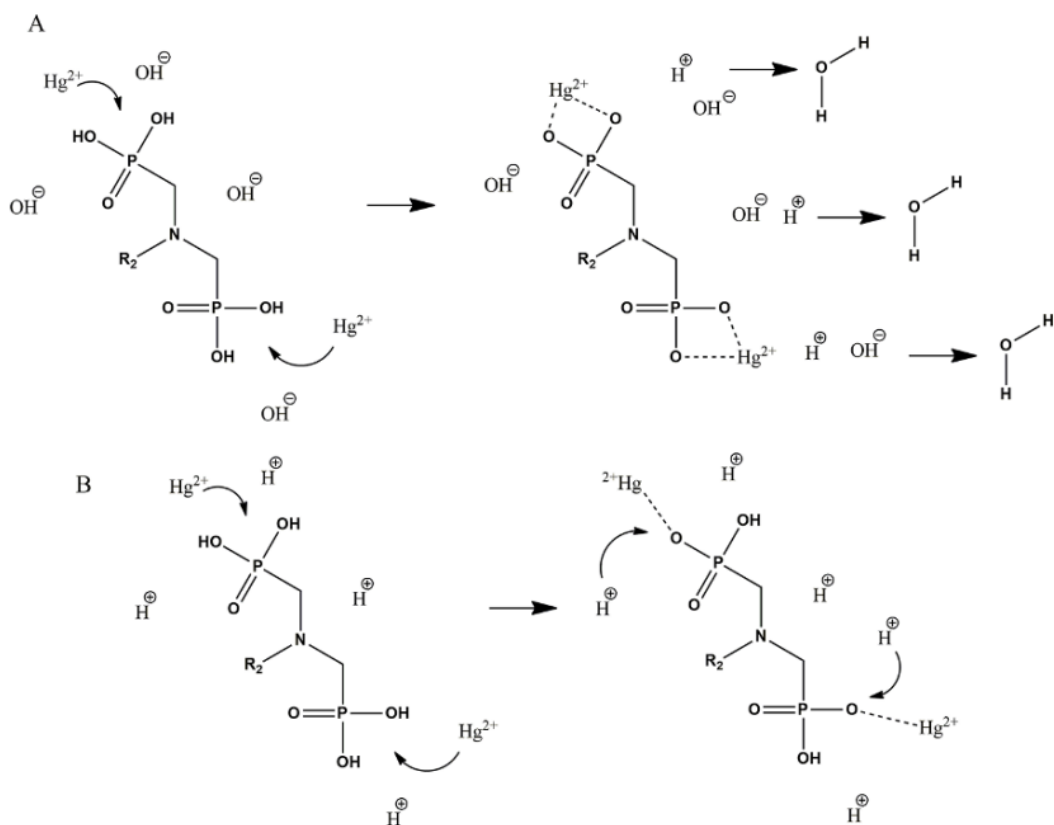


Рисунок 2.1 – Механизмы присоединения иона металла аминометилфосфоновыми группами. А – в основных условиях, В – в кислых условиях

Другим механизмом улавливания ионов полиамфолитами является удаление ионов металлов путем осаждения соответствующих им гидроксидов в изоэлектрической точке смолы. Это явление было впервые описано Кудайбергеновым и его коллегами [99, 100]. На рисунке 2.2 представлен предполагаемый механизм этого явления. Пока полиамфолитная структура находится в нормальных условиях, будь то щелочных или кислых, она может поглощать ионы металлов в структуру на равновесной основе. Однако, когда условия приближаются достаточно близко к изоэлектрической точке материала, структура начинает сжиматься, и это приводит к тому, что антагонистические функциональные группы сближаются достаточно близко, чтобы связываться вместе и вытеснять из структуры ранее присоединенные ионы металлов, которые затем осаждаются в виде гидроксидов.



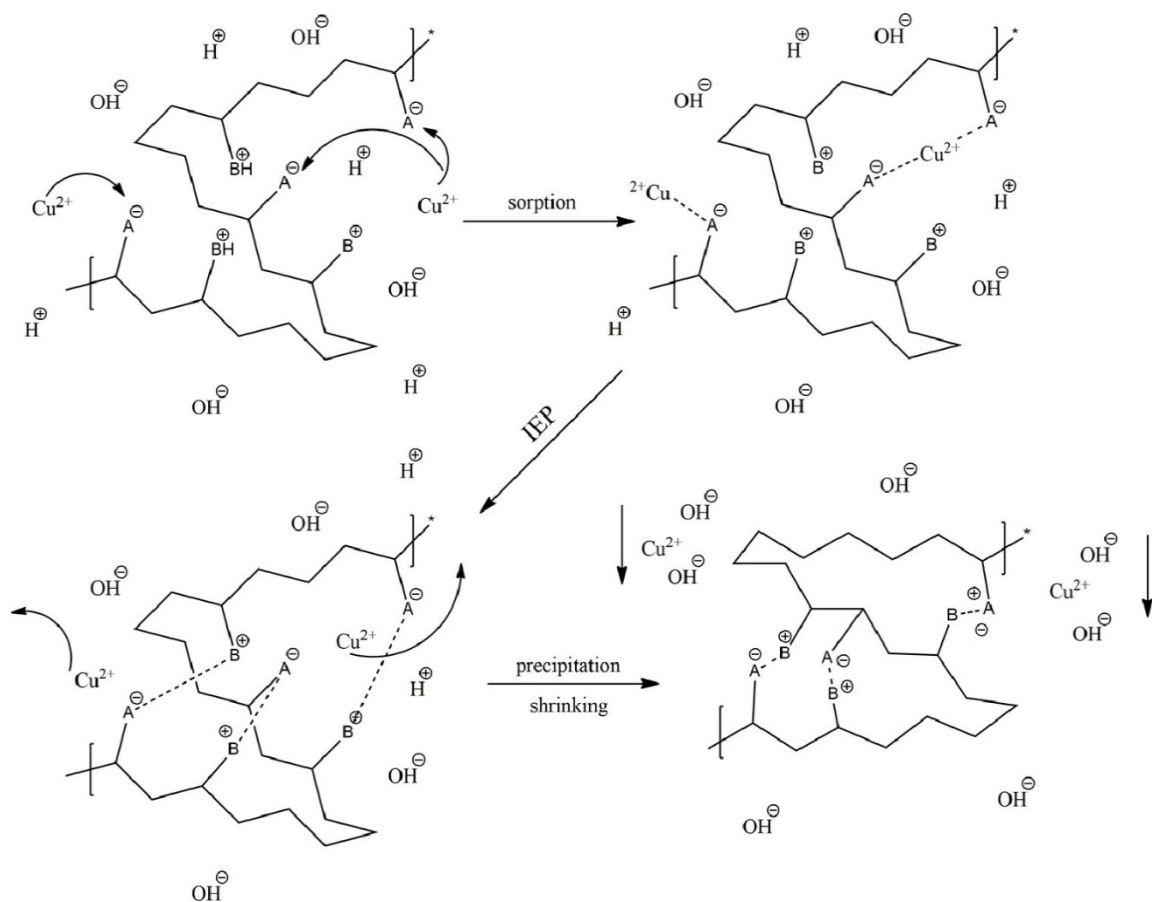


Рисунок 2.2. – Процесс осаждения гидроксида металла полиамфолитом в его изоэлектрической точке

Получаемые металлокомплексы полиамфолитов полезны для моделирования комплексообразования белков с ионами металлов, получения наночастиц металлов путем восстановления ионов металлов, координированных (или комплексных) с полимерными лигандами. Комплексообразование слабозаряженных полиамфолитов с ионами переходных металлов может протекать через ионные, координационные или ионно-координационные связи. В работе [101] была предложена структура комплекса полиамфолит-медь для комплекса винил-2-аминоэтиловый эфир-метакриловая кислота/медь(II), где лиганды-доноры электронов N и O образуют стабильное пятичленное кольцо во внутренней координационной сфере, в то время как анионы карбоновых и хлоридных кислот замещены во внешней координационной сфере, сохраняя всю электронейтральность макромолекулярной цепи [101] (рисунок 2.3).

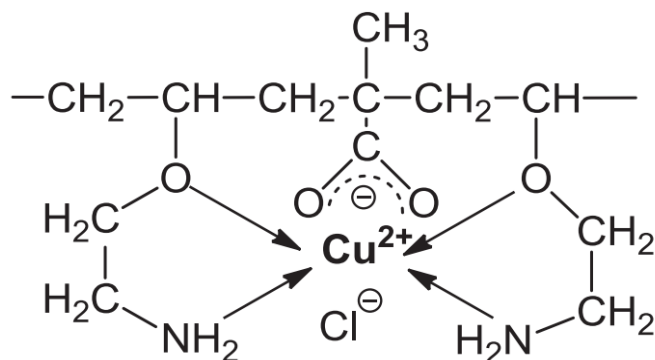


Рисунок 2.3 – Ионно-координационный комплекс  $\text{Cu}^{2+}$  с амфотерным сополимером винил-2-аминоэтилового эфира-метакриловой кислоты

Мутон и его коллеги [102-104] исследовали комплексообразование водорастворимых поликарбобетаинов с ионами меди (II) в зависимости от температуры, pH и начальной концентрации сорбата. В зависимости от pH и начальной концентрации меди(II) удаление ионов металла достигало 97%. Модификация поликарбобетаинов этаноламином и глицином приводит к образованию смешанных 5- и 6-членных хелатных комплексов (рисунок 6). Полученный сорбент был повторно использован 5 раз без потери адсорбционной способности (99 %).

Линейные и сшитые полиамфолиты, полученные из 2-(1-имидазолил)этилметакрилата и метакриловой кислоты [105], были использованы для удаления ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  из водного раствора.

В отличие от линейных аналогов, взаимодействие ионов меди с амфотерными гидрогелями сопровождается постепенным окрашиванием и усадкой образца [106]. Тонкий слой цветной оболочки, образующийся на поверхности гидрогеля, постепенно перемещается внутрь геля. Движущей силой этого процесса является «ионно-скачкообразный транспорт» ионов металлов посредством образования внутри- и межмолекулярных комплексов, например, непрерывная миграция ионов металлов глубоко внутрь геля путем обмена вакансиями свободных лигандов [107].

Десорбция ионов меди(II) из внутренней части геля 0,1 М HCl начинается с поверхности за счет разрушения комплексов лиганд-металл и вымывания ионов металла во внешний раствор. Периодическая промывка образца геля дистиллированной водой приводит к его полной регенерации.

Криогели из полиамфолита могут быть более практичными благодаря макропористой структуре и наличию кислотно-основных (или анионно-катионных) групп, которые способны связывать как ионы переходных металлов, так и комплексные анионы (или катионы), такие как  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{4-}$  или  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2+}$ . Благодаря наличию кислотно-основных групп полиамфолитные криогели способны связывать ионы переходных металлов ионными и координационными связями [108]. Амфотерные криогели могут адсорбировать до 99,9 % ионов металлов, но высвобождать только 51-67 % ионов металлов.

Elsharma E.M. и сотр. [109] установили, что полученный полиамфолит на основе натриевой формы КМЦ, диаллидиметиламмоний хлорида, акриламида и акриловой кислоты способен к эффективной сорбции Co (II) из водных растворов. При этом степень участия анионных и катионных групп в присоединении металла определяется pH среды. При низких значениях pH в сорбции участвуют только группы  $\text{NH}_3^+$ , в то время, как карбоксильные группы находятся в протонированной форме. Увеличение pH приводит к ионизации  $\text{COO}^-$ , а, следовательно, присоединение металла происходит взаимодействием положительно и отрицательно заряженных групп. Построенные изотермы сорбции, а также рассчитанные термодинамические параметры сорбции показали, что взаимодействие полиамфолита с металлом протекает по механизму химической сорбции.

Положительное значение энтальпии указывает на эндотермический процесс (хемосорбция), а положительное значение энтропии указывает на увеличение беспорядочности на поверхности сорбент-сорбат в течение сорбции, то есть на процесс сорбции оказывает влияние энтропийный фактор.

В этих условиях группы  $\text{COOH}$  в адсорбирующей смоле находятся в форме карбоксилат-ионов, поскольку рабочий pH (5,4) выше, чем  $\text{pK}_a$  PAA (4,7), а

фенольные группы ОН в смоле НQ -РАА не ионизированы из-за их более высокого рКа (~ 9,4); карбоксилатные ионы могут образовывать комплекс с ионами металлов более благоприятно, чем гидроксильные группы катехина. По данным изотерм сорбции и исходя из коэффициента корреляции  $R^2$ , ни одна из рассмотренных моделей изотерм не соответствовала бы данным адсорбции в случае ПАК; действительно,  $R^2$  является очень низким и находится в диапазоне 0,40–0,76. Наилучшим образом процесс взаимодействия НQ –РАА с ионом металлам описывает изотерма Ленгмюра. Это связано с однородным распределением активных центров на поверхности НQ-РАА, поскольку уравнение Ленгмюра предполагает однородную поверхность, где все центры имеют равные энергии адсорбции [110].

Заряд сетки полиамфолитного гидрогеля можно регулировать с помощью изменение состава исходного раствора сомономера. Если заряд полимерной сетки высокий, гидрогель ведет себя как обычный полиэлектролит, в котором осмотическое давление противоионов играет главную роль. В сбалансированном полиамфолитном гидрогеле, то есть если гидрогель содержит равное количество положительных и отрицательных мономерных звеньев, суммарные электростатические силы притягивают, так что в воде сетевые цепи имеют тенденцию к коллапсу в компактную глобулу. Добавление электролитов экранирует эти видимые взаимодействия и вызывает набухание геля [111].

Влияние природы заряда гидрогеля на удаление ионов тяжелых металлов было исследовано в работе [112]. Синтез анионного полиметакриловой кислоты (РМАА), нейтрального полиакриламида (РААм) и катионного поли-3-акриламидопропилтриметиламмонийхлорида Р(АРТМАСl) гидрогелей был проведен для изучения влияния природы заряда на удаление ионов тяжелых металлов. Полученные гидрогели обладают способностью избирательно удалять ионы тяжелых металлов в следующих порядках, таких как РМАА > РААм > Р(АРТМАСl). Таким образом, кислотные группы в наибольшей степени участвуют в сорбции катионов металлов.

Güçlü и сотр. [113] сообщили о синтезе суперабсорбирующих композитных гидрогелей крахмал-привитая акриловая кислота/монтмориллонит (S-g-AA/MMT). Эти синтетические материалы использовались в качестве суперабсорбента для удаления  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Было обнаружено, что сродство удаления  $\text{Cu}^{2+}$  выше, чем  $\text{Pb}^{2+}$ . Точно также Чжао и Митомо [114] синтезировали физически сшитые гидрогели КМЦ-хитозан, которые использовались для поглощения  $\text{Cu}^{2+}$  из сточных вод. Поглощение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на гидрогелях происходит за счет электростатического притяжения между положительными ионами металлов и функциональными группами  $-\text{COOH}$  и  $-\text{NH}_2$ , которые являются активными центрами синтезированных гидрогелей. Максимальное количество ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , удаленных хитозаном-КМЦ, составило 169,5 мг/г. Таким образом, гидрогели можно использовать для удаления ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Tang et al. [115] разработали гидрогели с взаимопроникающей сеткой для захвата ионов тяжелых металлов. В частности, автор сообщил о суперабсорбентах для эффективного удаления  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  из водного раствора. Исследование показало, что было удалено 102,34 мг/г ионов металла  $\text{Ni}^{2+}$ , за которыми следовали двухвалентные ионы хрома и кадмия.

Чаухан и др. [116] синтезировали гидрогели на основе поликарбоксилированного крахмала, которые применялись для сорбции ионов меди. Этот гидрогель по своей природе стимулирует сорбцию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и сильно зависит от трехмерной сетки гидрогелей. Поликарбоксилированный гидрогель действует как хелатирующий агент и вызывает хелатирование с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . Абсорбционная способность 128 мг/г сообщается автором по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ .

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1. Получение полиамфолитных гидрогелей

Полиамфолитные гидрогели получали методом полимер-аналогичных превращений взаимодействием частично гидролизованного полиакриламида (ГПАА) и алифатических диаминов, взятых в гомологическом ряду.

В качестве алифатических диаминов были выбраны этилендиамин, 1,3-диаминопропан, 1,4-диаминобутан, константы основности которых представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Основность алифатических диаминов

Наименование	Формула	$pK_b$
Этилендиамин	$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$	9,98
1,3-диаминопропан	$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	10,9
1,4-диаминобутан	$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	10,8

Для получения модифицированного базового полимера 1 г полиакриламида добавляли в 99 мл дистиллированной воды и перемешивали до образования гомогенной системы. Затем свежеприготовленную смесь термостатировали в течение 1 часа при 50°C, после чего добавляли по каплям 5 мл 20%-ый водный раствор NaOH и перемешивали в течение 2 ч. Полученную смесь нейтрализовывали 1 н. водным раствором HCl и удаляли воду с использованием насадки Дина-Старка.

Степень замещения ГПАА определяли методом потенциометрического титрования 0,1 н. водным раствором KOH.

Для получения полиамфолитных гидрогелей ГПАА и алифатические диамины смешивали при температуре 50-60°C в массовом соотношении компонентов 1:0,1 соответственно. Перемешивание проводили в течение 1 часа. Полученные гидрогели отмывали дистиллированной водой при гидромодуле 1:100, после чего высушивали при температуре 105°C до постоянной массы.

## 3.2 Объекты и методы исследования

Изучение основных физико-химических свойств представляло собой исследование влияния рН и ионного состава водного раствора на набухание полиамфолитных гидрогелей, образование ассоциативных комплексов с красителями различной природы и полиамфолит-металлических комплексов с Cu(II).

### 3.2.1 Влияние рН и ионного состава на равновесное набухание полиамфолитных гидрогелей

Изучение влияния рН на степень набухания полученных полиамфолитных гидрогелей проводили в дистиллированной воде. рН водных растворов регулировали 0,1н. HCl и 0,1н. NaOH. Навеску 0,1 г полиамфолитного гидрогеля помещали в 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и оставляли на сутки для достижения равновесного набухания. Излишек влаги набухшего полимера удаляли фильтровальной бумагой и взвешивали конечную массу. Равновесную степень набухания рассчитывали по формуле (1):

$$Q = \frac{m_n - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где  $m_n$  – масса набухшего полимера, г;

$m_0$  – масса сухого полимера, г.

Исследование влияние ионного состава на равновесное набухание полученных гидрогелей проводили при различных концентрациях NaCl (0,01-0,5 н.), в водном растворе 0,01 н. NaCl в диапазоне рН=2-11, а также в 0,01 н. водных растворах NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>. Равновесную степень набухания рассчитывали по формуле (1).

### 3.2.2 Расчет параметров полимерной сетки

Для расчета основных параметров полимерной сетки при набухании в воде была использована теория Флори-Ренера. Для расчета экспериментально была определена равновесная степень набухания полиамфолитных гидрогелей при 25, 40, 50, 60°C. Были рассчитаны параметр взаимодействия  $\chi$  (2), среднечисленная молекулярная масса  $M_c$  (3) и плотность сшивки  $q$  (4):

$$\chi = [\varphi(1 - \varphi)^{-1} + N \ln(1 - \varphi) + N\varphi] \cdot [2\varphi - \varphi^2 N - \varphi^2 T^{-1} (d\varphi/dT)^{-1}]^{-1} \quad (2)$$

$$\varphi = \left[ 1 + \frac{q_p}{q_s} \left( \frac{m_a}{m_b} \right) - \frac{q_p}{q_s} \right] \dots\dots\dots(3)$$

$$N = \left( \frac{\varphi^{\frac{1}{3}}}{3} - \frac{2}{3} \right) \left( \varphi^{\frac{1}{3}} - \frac{2\varphi}{3} \right)^{-1} \quad (4)$$

Среднюю молекулярную массу звеньев, находящихся между сшивками набухшего полимера, определяли по формулам (5-6):

$$M_c = -q_p V_s \varphi^{1/3} [\ln(1-\varphi) + \varphi + \chi \varphi^2]^{-1} \quad (5)$$

$$q = q_p / M_c \quad (6),$$

где  $q_p$  и  $q_s$  – плотности полимера и растворителя соответственно, г/см<sup>3</sup>;

$V_s$  – молярный объем воды, равный (18 моль/г)

$m_a$  и  $m_b$  – массы полимеров в набухшем и сухом состоянии соответственно, г

### 3.2.3 Исследование сорбционной способности полиамфолитных гидрогелей по отношению к красителям различной природы

Сорбционную способность полиамфолитных гидрогелей исследовали на примере водного раствора индигокармина и пиразолонового желтого (рисунок 3.1; 3.2).

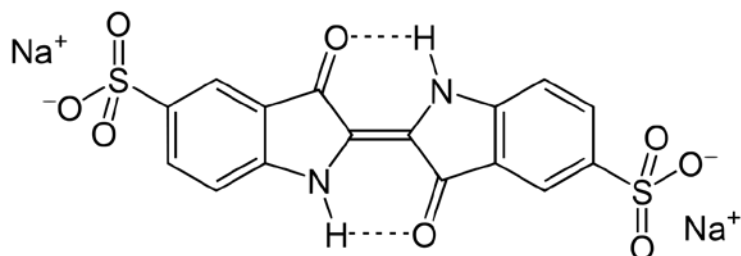


Рисунок 3.1. Структурная формула индигокармина



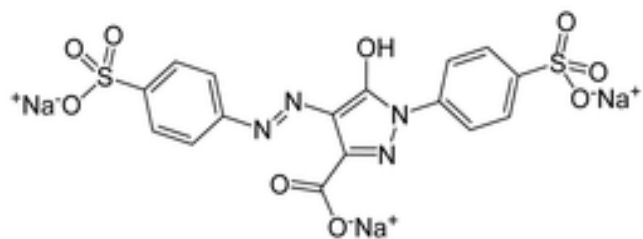


Рисунок 3.2 Структурная формула пиразолонового желтого

Для изучения равновесной сорбции полиамфолитными гидрогелями были приготовлены водные растворы красителей с концентрациями 5, 10, 20, 30, 40 и 50 мг/л. Сорбционную емкость рассчитывали по формуле (7):

$$q_e = \frac{(C_e - C_0) \cdot V}{m}, \quad (7)$$

где  $C_e$  и  $C_0$  – равновесная и исходная концентрация красителя в водном растворе соответственно, мг/л;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – масса сухой навески полиамфолитного гидрогеля, мг.

В работе также исследовалось влияние рН водного раствора красителя на сорбционную способность полиамфолитных гидрогелей. Для этого в свежеприготовленные водные растворы индигокармина и пиразолонового желтого с концентрациями 10 мг/л погружали навеску гидрогелей и оставляли на 24 ч до достижения равновесной сорбции. рН растворов красителей регулировали 0,1 н. водными растворами HCl и NaOH.

Для характеристики процесса сорбции красителей при различных значениях рН были рассчитаны константы сорбции  $K_{\text{сорб}}$  и свободная энергия Гиббса  $\Delta G^0$  по формулам (8) и (9) соответственно:

$$K_{\text{сорб}} = \frac{C_e}{C_0}, \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{сорб}} \quad (9)$$

Оптическую плотность растворов красителей до и после сорбции измеряли на фотометре КФК-3 при длине волны 610 нм для индигокармина и 350 нм для пиразолонового желтого.

### **3.2.4 Исследование сорбционной способности по отношению к Cu(II) полиамфолитными гидрогелями**

Для изучения способности образования комплексных соединений полиамфолитных гидрогелей образцы полимеров выдерживались в течение 24 ч в водном растворе  $\text{CuSO}_4$  с концентрациями 0,001, 0,01, 0,1 и 0,25 н. Сорбционную емкость рассчитывали по формуле (2). Десорбцию полученных образцов проводили в 0,1 н. водном растворе  $\text{HCl}$  в течение 24 часов.

### **3.2.5 ИК-спектроскопия**

Качественный анализ исходных полиамфолитных гидрогелей, образцов до и после сорбции  $\text{Cu(II)}$  проводили методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201. Спектры снимали в таблетках  $\text{KBr}$  в диапазон длин волн  $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$  с шагом  $4\text{ см}^{-1}$ , количество накоплений – 20.

### **3.2.7 Элементный анализ**

Для определения содержания меди в полиамфолитных гидрогелях после сорбции использовали элементный анализ на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 7000 DV.

### **3.2.8. Термогравиметрический анализ**

Термостабильность полученных комплексов «полиамфолитный гидрогель –  $\text{Cu}^{2+}$ » оценивали на приборе Shimadzu DTG-60A методом синхронного термического анализа, выполненного в режиме ДТА-ТГ в интервале температур  $25\text{-}800^\circ\text{C}$ . Энергия активации полимерметаллических комплексов для каждой ступени разложения рассчитывалась графическим методом.

### **3.2.9 Изотермы сорбции**

Для исследования полученных результатов равновесной сорбции в работе использовались двухпараметричные модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радускевича [117, 118].

### 3.2.9.1 Изотерма адсорбции Ленгмюра

Изотерма адсорбции Ленгмюра количественно описывает образование монослоя сорбата на гомогенной поверхности сорбента, после чего дальнейшая адсорбция не происходит. Таким образом, модель Ленгмюра представляет собой равновесное распределение ионов металлов между твердой и жидкой фазами. Изотерма Ленгмюра действительна для однослойной адсорбции на поверхности, содержащей конечное число одинаковых активных центров. Модель предполагает однородную энергию адсорбции на поверхности сорбента и отсутствие миграции адсорбата в плоскости поверхности. Основываясь на этих предположениях, Ленгмюр представил следующее уравнение:

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

Параметры адсорбции Ленгмюра определялись преобразованием уравнения Ленгмюра (3) к линейной форме:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 K_L C_e} \quad (11)$$

где  $C_e$  – равновесная концентрация адсорбата ( $\text{мг} / \text{л}^{-1}$ )

$q_e$  – количество металла, адсорбированного на грамм адсорбента при равновесии ( $\text{мг} / \text{г}$ ).

$Q_0$  – максимальная покрывающая способность монослоя ( $\text{мг} / \text{г}$ )

$K_L$  – константа изотермы Ленгмюра ( $\text{л} / \text{мг}$ )

Значения  $q_{\max}$  и  $K_L$  рассчитывали по наклону и пересечению соответственно зависимости  $1/q_e$  от  $1/C_e$ . Существенные особенности изотермы Ленгмюра могут быть выражены через параметр равновесия  $R_L$ , который представляет собой безразмерную константу, называемую коэффициентом разделения или параметром равновесия.

$$R_L = \frac{1}{1 + (1 + K_L C_0)} \quad (12)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация

$K_L$  – константа, связанная с энергией адсорбции (константа Ленгмюра).

Значение  $R_L$  указывает на то, что природа адсорбции либо неблагоприятная, если  $R_L > 1$ , линейная, если  $R_L = 1$ , благоприятная, если  $0 < R_L < 1$ , и необратимая, если  $R_L = 0$ .

### 3.2.9.2 Изотерма адсорбции Фрейндлиха

Изотерма адсорбции Фрейндлиха обычно используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности. Для этого используют эмпирическое уравнение, предложенное Фрейндлихом:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (13)$$

где  $K_f$  – константа изотермы Фрейндлиха (мг / г)

$n$  – интенсивность адсорбции;

$C_e$  – равновесная концентрация адсорбата (мг / л)

$Q_e$  – количество металла, адсорбированного на грамм адсорбента при равновесии (мг / г).

Линейный вид уравнения:

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (14)$$

Константа  $K_f$  является приблизительным показателем адсорбционной способности, а  $1/n$  является функцией силы адсорбции в процессе адсорбции. Если  $n=1$ , то разделение между двумя фазами не зависит от концентрации. Если значение  $1/n < 1$ , то это указывает на нормальную адсорбцию. С другой стороны, если  $1/n > 1$ , то происходит кооперативная адсорбция. Функция имеет асимптотический максимум при неограниченном увеличении давления.

При повышении температуры константы  $K_f$  и  $n$  изменяются, чтобы отразить эмпирическое наблюдение, согласно которому адсорбированное количество молекул увеличивается медленнее и для насыщения поверхности требуются более высокие давления. Линейный метод наименьших квадратов и линейно преобразованные уравнения широко используются для корреляции данных сорбции, в которых  $1/n$  представляет собой параметр неоднородности, при этом чем меньше  $1/n$ , тем больше ожидаемая неоднородность. Это выражение сводится

к линейной изотерме адсорбции, когда  $1/n = 1$ . Если  $n$  находится между единицей и десятью, это указывает на благоприятный процесс сорбции.

### 3.2.9.3 Изотерма Темкина

Эта модель содержит фактор, учитывающий взаимодействия адсорбент-адсорбат. Игнорируя чрезвычайно низкие и большие значения концентраций, модель предполагает, что теплота адсорбции как функция температуры всех молекул в слое будет линейно уменьшаться по мере сорбции. Как подразумевается в уравнении, его вывод характеризуется равномерным распределением энергии связи (до некоторого максимального значения), который был осуществлен путем построения зависимости  $q_e$  от  $\ln C_e$ , а константы были определены по наклону и пересечению. Модель задается следующим уравнением:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad (15)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e \quad (16)$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (17)$$

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (18)$$

где  $A_T$  – константа равновесного связывания изотермы Темкина (л / г);

$b_T$  – постоянная изотермы Темкина

$R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К)

$T$  – температура 298 К.

$B$  – Константа, связанная с теплотой сорбции (Дж / моль)

### 3.2.9.4 Изотерма Дубинина – Радушкевича

Изотерма Дубинина – Радушкевича обычно применяется для выражения механизма адсорбции с гауссовым распределением энергии на неоднородной поверхности. Модель часто успешно соответствует высокой активности растворенных веществ и данным промежуточного диапазона концентраций.

$$q_e = (q_s) \exp(-K_{ad} \varepsilon^2) \quad (19)$$

$$\ln q_e = \ln(q_s) - (K_{ad}\varepsilon^2) \quad (20)$$

где  $q_e$  – количество адсорбата в адсорбенте при равновесии (мг / г);

$q_s$  – теоретическая емкость насыщения изотермы (мг / г);

$K_{ad}$  – константа изотермы Дубинина – Радушкевича (моль<sup>2</sup>/кДж<sup>2</sup>)

$\varepsilon$  – постоянная изотермы Дубинина – Радушкевича.

Этот подход обычно используется для различения физической и химической адсорбции ионов металла с его средней свободной энергией,  $E$  на молекулу адсорбата (для удаления молекулы с ее местоположения в сорбционном пространстве до бесконечности) можно вычислить по соотношению 21, а параметр  $\varepsilon$  можно рассчитывался по формуле 22.

$$E = \left[ \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \right] \quad (21)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (22)$$

Одна из уникальных особенностей модели изотермы Дубинина-Радушкевича заключается в том, что она зависит от температуры, которая, когда данные адсорбции при различных температурах строятся как функция логарифма адсорбированного количества ( $\ln q_e$ ) от  $\varepsilon^2$  квадрата потенциальной энергии, все подходящие данные будут лежать на одной кривой, названной характеристической кривой.

## ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ И ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА НИХ

### 4.1 ИК-спектроскопия

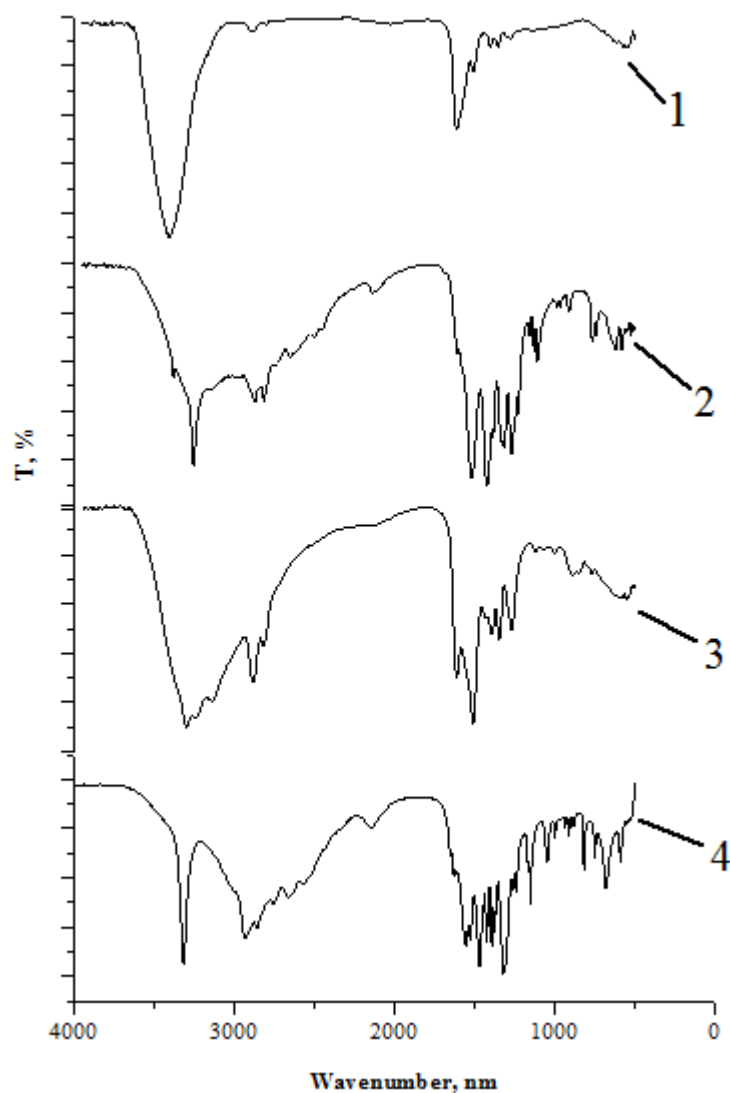


Рисунок 4.1 – ИК-спектры образцов: 1 - частично гидролизованный полиакриламид, 2 - полиамфолитный гидрогель на основе ЭДА, 3 - полиамфолитный гидрогель на основе ПДА, 4 - полиамфолитный гидрогель на основе БДА

Методом ИК-спектроскопии установлено наличие кислотных (карбоксильных) и основных (амидных) функциональных групп в полученных полиамфолитных гидрогелях (рисунок 4.1). В исходном ПАА самая интенсивная

полоса при  $1612\text{ см}^{-1}$  (Амид I группы  $-\text{CONH}_2$  и валентное  $\text{C}=\text{O}$  карбоксильной группы) и  $1511\text{ см}^{-1}$  Амид II (группы  $-\text{CONH}_2$ ).

В исходных образцах ПАА и ЭДА, ПДА, БДА присутствует широкая полоса валентных колебаний  $-\text{NH}_2$  группы с максимумом около  $3420\text{ см}^{-1}$ , а колебания карбоксильной группы в диапазоне  $1650\text{-}1680\text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектрах чистых образцов ЭДА, ПДА, БДА имеется  $1635\text{ см}^{-1}$  от деформационных колебаний группы  $-\text{NH}_2$ .

В спектрах полиамфолитов появляется несколько узких полос при более низких частотах при  $3380, 3310, 3300, 3260, 3140\text{ см}^{-1}$ , связанных с валентными колебаниями связи  $\text{N-H}$ , образующихся при формировании амидных групп ( $\text{CONHR}$ ).

В ИК-спектрах поглощения полиамфолитов самые интенсивные полосы в области  $1511\text{-}1550\text{ см}^{-1}$  – Амид II группы  $-\text{CONHR}$ . Также в спектрах полиамфолитов имеются полосы поглощения в диапазоне  $1610\text{-}1650\text{ см}^{-1}$  (Амид I и валентное  $\text{C}=\text{O}$  карбоксильной группы).

По результатам потенциометрического титрования было установлено, что степень замещения частично гидролизованного полиакриламида составляет 58%.

Было определено количество функциональных групп в полученных полиамфолитных гидрогелях. Данные представлены в таблице 4.1

Были определены аминные числа полученных полиамфолитных гидрогелей, которые составили (мг  $\text{HCl}/\text{г}$ ): ЭДА = 85, ПДА = 89, БДА = 93.

Таблица 4.1 – Содержание функциональных групп в полученных полиамфолитных гидрогелях

Полиамфолитный гидрогель	Содержание карбоксильных групп, ммоль/г	Содержание свободных аминогрупп алифатических диаминов, ммоль/г
ЭДА	32,01	2,95
ПДА	31,4	3,06
БДА	29,8	3,32



На основании результатов ИК-спектрального анализа и определения аминных чисел была предложена схема взаимодействия частично гидролизованного полиакриламида с алифатическими диаминами (рисунок 4.2). Алифатические диамины выступают в качестве сшивающего агента, который обеспечивает наличие основных функциональных групп в структуре получаемого полимера.

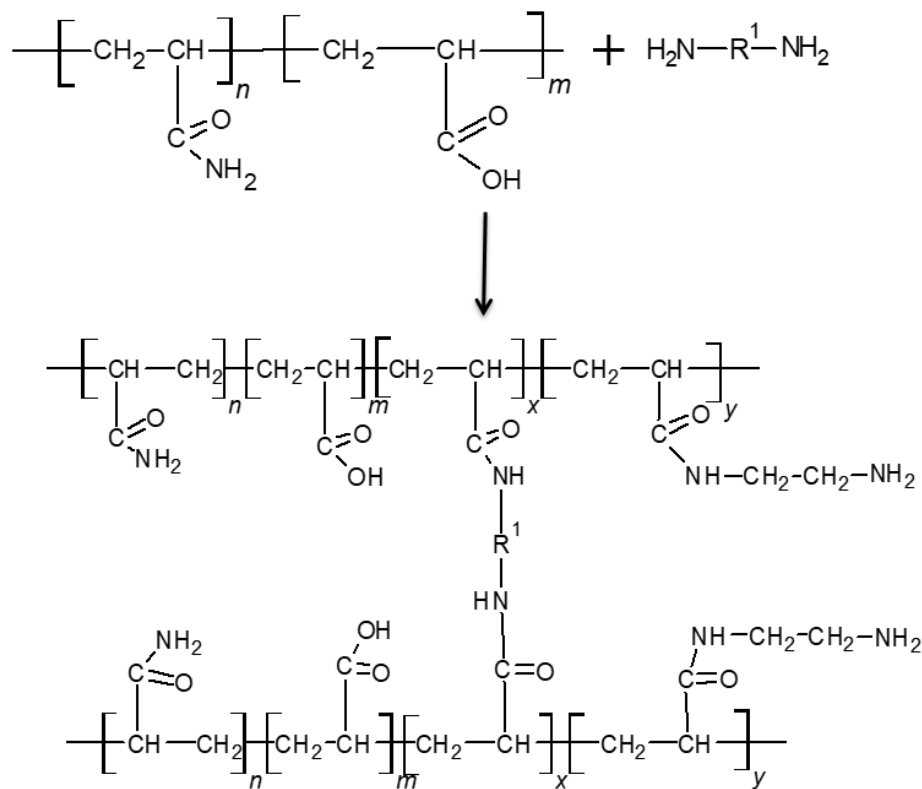


Рисунок 4.2 – Схема получения полиамфолитных гидрогелей, где  $R_1$  – углеводородный радикал алифатического диамина.

#### 4.2 Влияние pH и ионного состава на равновесное набухание полиамфолитных гидрогелей

Согласно теории Флори-Ренера были рассчитаны численные значения параметров полимерной сетки (таблица 4.2). Из полученных данных следует, что с плотность сшивки полиамфолитных гидрогелей значительно меняется в зависимости от используемого алифатического диамина. В случае ЭДА принимает минимальное значение, и максимальное – в случае БДА.

Таблица 4.2 – Параметры полимерной сетки

Полимер	T, К	N	$\chi$	$M_c$
ЭДА	298,15	2,17	0,54	241613
ПДА	298,15	2,16	0,53	260958
БДА	298,15	1,77	0,61	29172

На основании данных таблицы 4.2 были рассчитаны энергии смешения  $\Delta F_{\text{mix}}$  полиамфолитных гидрогелей и воды при T=298,15 К (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Энергия смешения полиамфолитных гидрогелей и растворителя

Полиамфолитный гидрогель	$\Delta F_{\text{mix}}$ , кДж/моль
ЭДА	0,835
ПДА	0,844
БДА	1,07

Из данных таблицы видно, что численные значения  $\Delta F_{\text{mix}}$  для ЭДА и ПДА практически не отличаются, а в случае БДА они становятся больше. Вероятнее всего, это связано с большим размером полимерной сетки и более низкими значениями плотности сшивки, что способствует лучшему проникновению растворителя внутрь полимерной сетки.

Таким образом, БДА будет наилучшим образом взаимодействовать с ионами металлов в водных растворах.

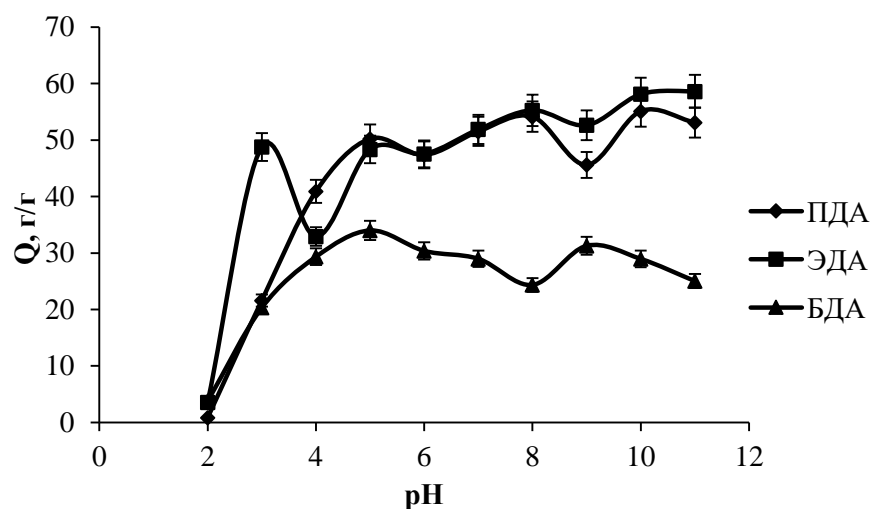


Рисунок 4.3 – Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей от pH водного раствора

Результаты исследования влияния pH водного раствора на поведение полученных гидрогелей ЭДА, ПДА, БДА (рисунок 4.3) показали, что степень набухания БДА меньше, по сравнению с остальными полимерами. Вероятнее всего, связано с незначительным сжатием полимерной сетки из-за увеличения длины углеводородной цепи в гидрофобной части диамина и уменьшением  $pK_B$  в гомологическом ряду.

Видно, что исследуемые полимеры ведут себя как классические поликислоты – в кислой среде макромолекула слабо набухает, а в щелочной – переходит в ионизированную форму, принимая максимальное значение степени набухания в водном растворе. Такое поведение объясняется несбалансированностью функциональных групп [119-121] в составе исследуемых полиамфолитов, поскольку в структуре значительно преобладают  $-COOH$  группы. Таким образом, влияние  $-NH_2$  групп алифатических диаминов на набухание макромолекулы полиамфолитов незначительно, и значения степени набухания в щелочной среде много раз больше, чем в кислой (рисунок 4.3).

Исследования влияния pH на набухание полиамфолитных гидрогелей в 0,01 Н водном растворе NaCl показали, что исследуемые полимеры находятся в полиэлектролитном режиме, при котором присутствие небольшого количества сильного электролита вызывает уменьшение размера макромолекулы полимера

(рисунок 4.4). Количественное преобладание карбоксильных групп в структуре исследуемых гидрогелей обуславливает отсутствие «антиполиэлектролитного» эффекта, характерного для сбалансированных полиамфолитов в присутствии низкомолекулярных электролитов, а также отсутствие изменений в степени набухания в области  $pH=4-11$ .

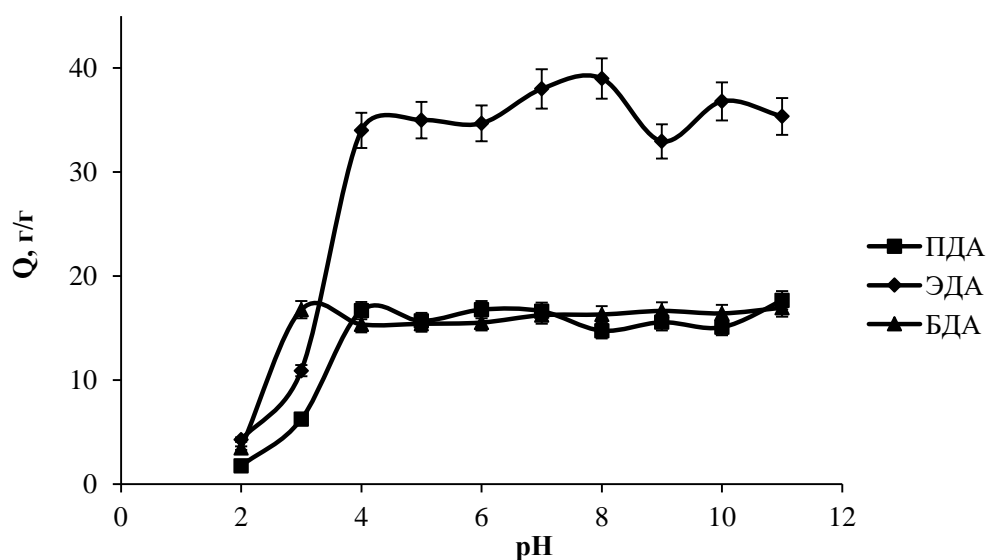


Рисунок 4.4 – Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей от  $pH$  0,01N водного раствора NaCl

Установлено, что при изменении значений  $pH$  в присутствии NaCl (рисунок 3.4) незначительно снижается степень набухания гидрогеля на основе ЭДА. В случае гидрогелей на основе ПДА и БДА степень набухания снижается практически в 2 раза, по сравнению с бессолевым водным раствором. Увеличение основности алифатических диаминов приводит к увеличению вклада гидрофобного эффекта во взаимодействие между противоионами электролита и гидрогелей.

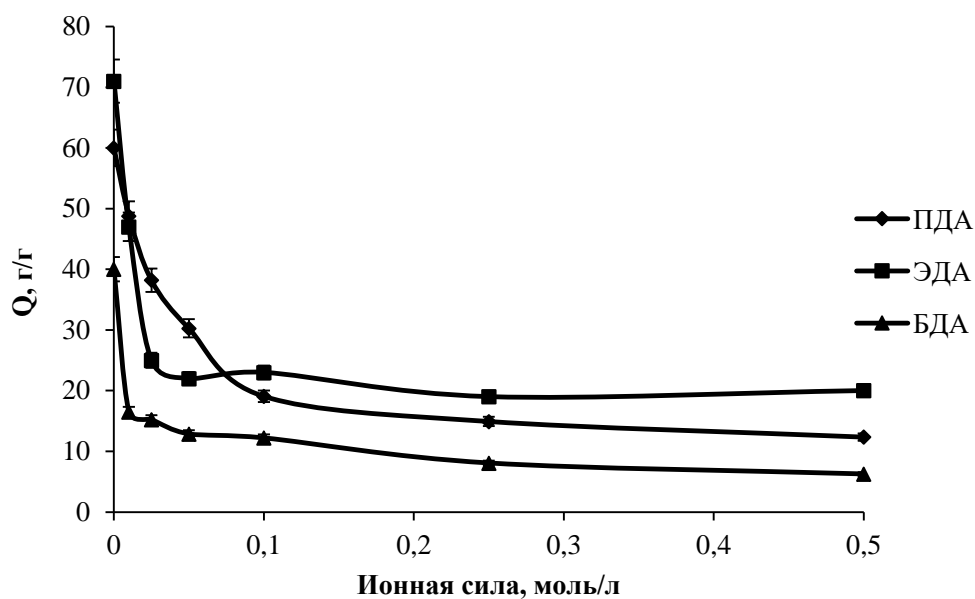


Рисунок 4.5 – Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей от ионной силы водного раствора NaCl

Исследовано влияние ионной силы водного раствора NaCl на набухание полиамфолитных гидрогелей (рисунок 4.5). Установлено, что снижение равновесной степени набухания с увеличением ионной силы раствора может быть связано с образованием ионных пар между низкомолекулярным электролитом и группами гидрогелей с последующим высаливанием полимера. Такое взаимодействие обусловлено появлением кажущегося гидрофобного эффекта, вызванного конденсацией противоионов на функциональных группах гидрогелей, а также проявлением неспецифической (электростатической) сольватации. В области значений ионной силы 0,1-0,5 моль/л полиамфолитные гидрогели достигают равновесного набухания, проявляя тем самым полиэлектролитное поведение.

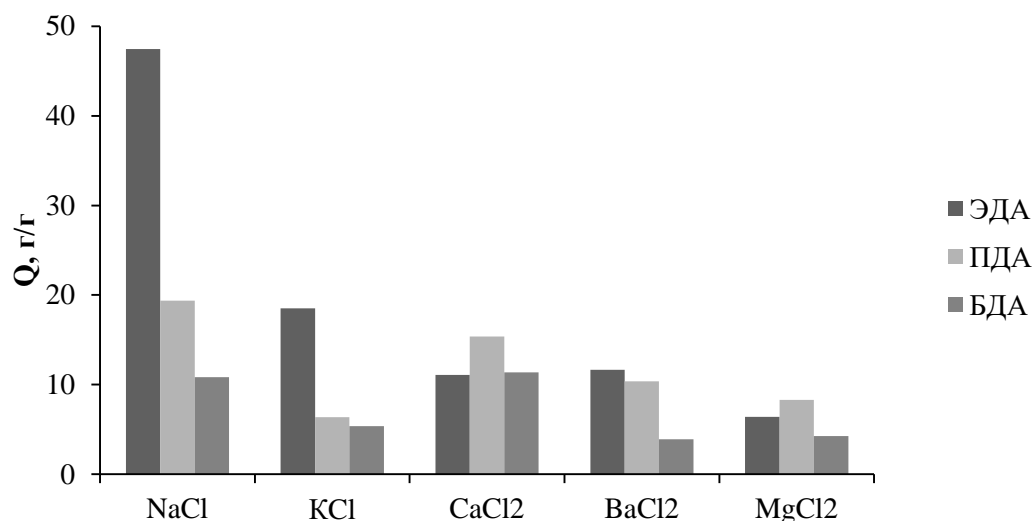


Рисунок 4.6 – Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей от ионного состава водного раствора

Из полученных данных видно, что, несмотря на близкие физические свойства ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , в присутствии  $\text{K}^+$  значительно снижается равновесное набухание, что может быть обусловлено меньшим значением энергии гидратации иона  $\text{K}^+$ , по сравнению с  $\text{Na}^+$ .

Для полученных полиамфолитных гидрогелей установлено влияние различных катионов на степень набухания (рисунок 4.6):

- для ЭДА  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ ;
- для ПДА  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ ;
- для БДА  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ .

Отсутствие линейности и закономерности полученных результатов может быть связано с различиями в  $pK_b$  алифатических диаминов приводит к существенным отличиям в действии сил электростатического отталкивания между аминогруппами диаминов в структуре полиамфолитных гидрогелей и катиона металлов.

## ГЛАВА 5. СОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ПОЛИАМФОЛИТНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ

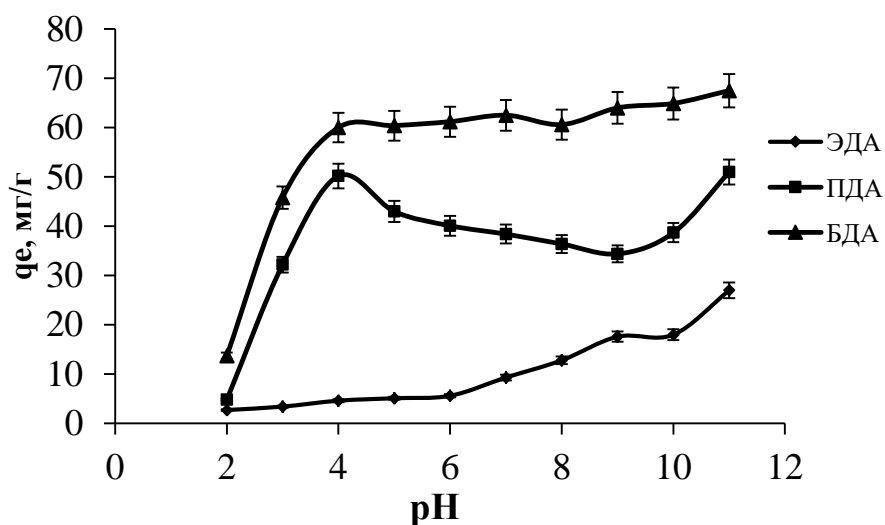


Рисунок 5.1 – Зависимость сорбционной ёмкости от pH водного раствора индигокармина

Наибольшей сорбционной емкостью в растворе индигокармина обладает гидрогель на основе БДА, что, вероятнее всего, связано с увеличением диполь-дипольного взаимодействия между ароматическим кольцом красителя и функциональными группами полиамфолитных гидрогелей (рисунок 5.1). Полиамфолитный гидрогель на основе ЭДА обладает наименьшей сорбционной емкостью, что возможно связано с наименьшей основностью этилендиамина в гомологическом ряду, которое приводит к слабому диполь-дипольному взаимодействию ввиду уменьшения поляризационного эффекта между молекулами индигокармина и ионизирующими аминогруппами гидрогеля.

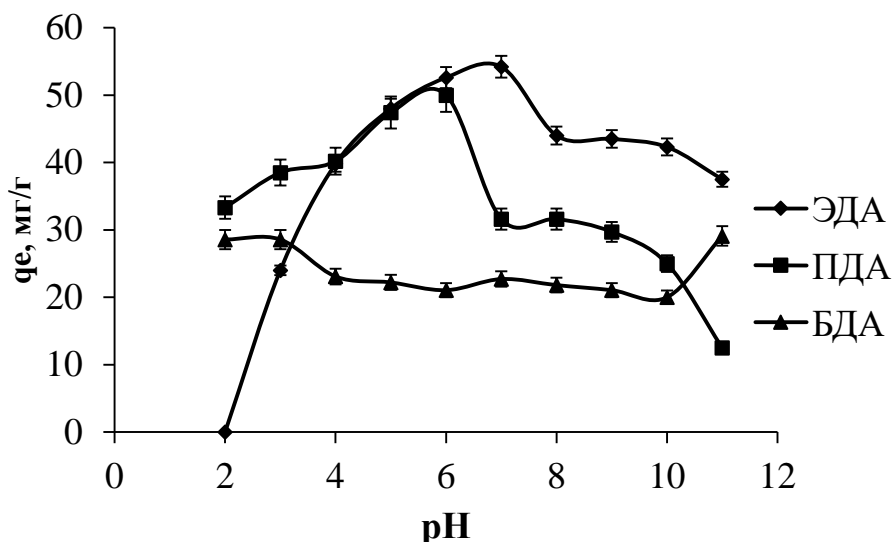


Рисунок 5.2 – Зависимость сорбционной емкости полиамфолитных гидрогелей от pH водного раствора пиразолонового желтого

Исследование процесса сорбции полиамфолитными гидрогелями азокрасителя при различных значениях pH (рисунок 5.2) показало, что увеличение диполь-дипольного взаимодействия между свободными аминогруппами алифатических диаминов и высоко поляризованными ароматическими группами красителя приводит к значительному увеличению сорбционной емкости при pH=2 у гидрогелей на основе ПДА и БДА по сравнению с сорбцией индигокармина. Снижение сорбционной емкости у гидрогеля на основе БДА по сравнению с сорбцией индигокармина связано с увеличением гидрофобного эффекта между ароматическими группами красителя и алкильной частью диамина.

Наибольшей сорбционной емкостью красителя пиразолонового желтого обладает полиамфолит на основе ЭДА, что связано со снижением гидрофобного взаимодействия между красителем и гидрогелем вследствие уменьшения числа углерода в алкильной части диамина, что облегчает проникновение молекул азокрасителя внутрь полимерной сетки.

Из полученных данных следует, что полученные полиамфолитные гидрогели ЭДА и ПДА могут быть использованы в качестве сорбционных материалов для удаления окрашенных примесей в широком диапазоне значений pH.



Таблица 5.1. – Термодинамические параметры сорбции индигокармина при различных значениях рН раствора

Полиамфолитный гидрогель	Значения рН водного раствора индигокармина					
	2		7		11	
	$K_{\text{сорб}}$	$\Delta G^0$ , Дж/моль	$K_{\text{сорб}}$	$\Delta G^0$ , Дж/моль	$K_{\text{сорб}}$	$\Delta G^0$ , Дж/моль
ЭДА	0,6	1465,6	2,1	-1783,0	7,5	-4787,8
ПДА	1,0	-96,2	12,4	-6177,9	20,8	-7440,0
БДА	3,2	-2836,0	33,4	-8602,5	41,4	-9128,0

Таблица 5.2. – Термодинамические параметры сорбции пиразолонового желтого при различных значениях рН раствора

Полиамфолитный гидрогель	Значения рН водного раствора пиразолонового желтого					
	2		7		11	
	$K_{\text{сорб}}$	$\Delta G^0$ , Дж/моль	$K_{\text{сорб}}$	$\Delta G^0$ , Дж/моль	$K_{\text{сорб}}$	$\Delta G^0$ , Дж/моль
ЭДА	20,0	-7343,9	14,6	-6567,5	4,6	-3751,8
ПДА	10,0	-5644,7	9,2	-5450,9	2,8	-2541,5
БДА	8,0	-5097,7	18,0	-7114,0	9,4	-5498,2

Рассчитанные значения стандартной свободной энергии Гиббса (таблица 5.1; 5.2) свидетельствуют о сопровождении сорбции химическим взаимодействием между красителями и полиамфолитными гидрогелями. Исключение составляет сорбция индигокармина гидрогелем ЭДА при рН=2.

Уменьшение энергии Гиббса при увеличении рН при сорбции азокрасителя свидетельствует об уменьшении энергетического вклада полиамфолитных гидрогелей в сорбцию, что может быть связано с возникновением затруднений в преодолении сил межмолекулярных взаимодействий

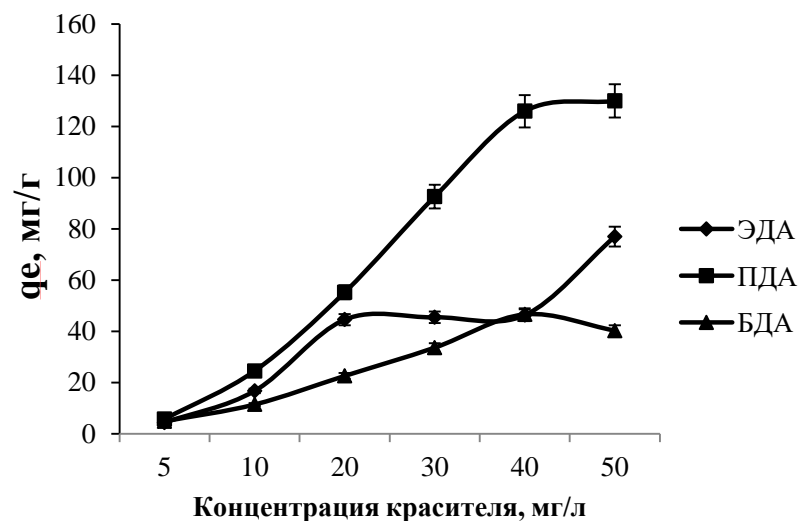


Рисунок 5.3 – Зависимость сорбционной ёмкости от концентрации водного раствора индигокармина

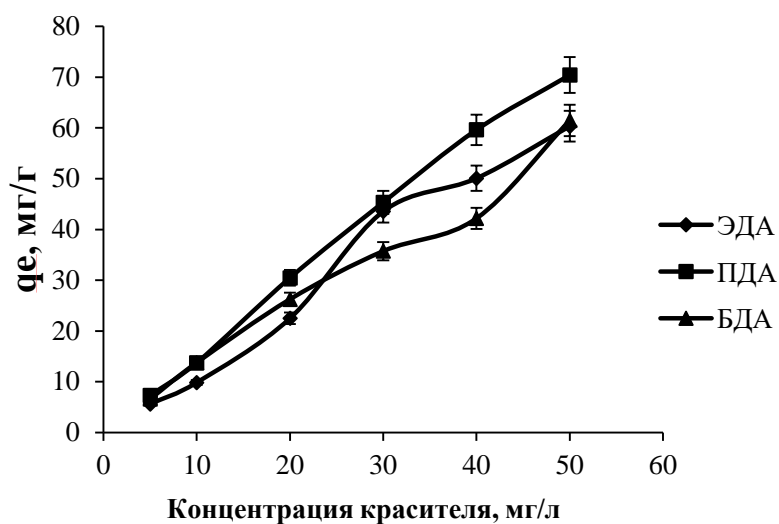


Рисунок 5.4 – Зависимость сорбционной ёмкости от концентрации водного раствора пиразолонового желтого

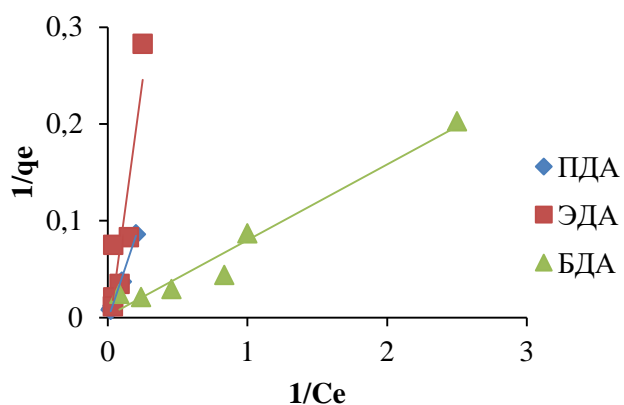


Рисунок 5.5 – Изотерма Ленгмюра равновесной сорбции индигокармина полиамфолитными гидрогелями

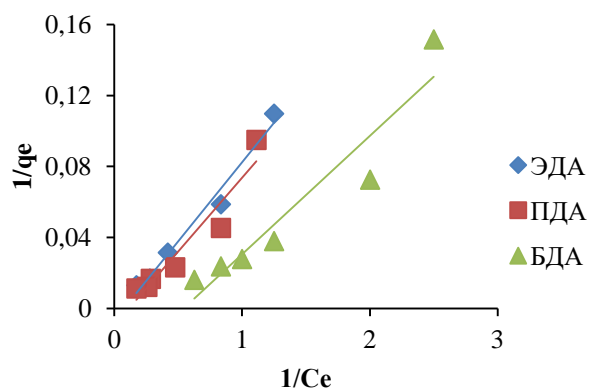


Рисунок 5.6 – Изотерма Ленгмюра равновесной сорбции пиразолонового желтого полиамфолитными гидрогелями

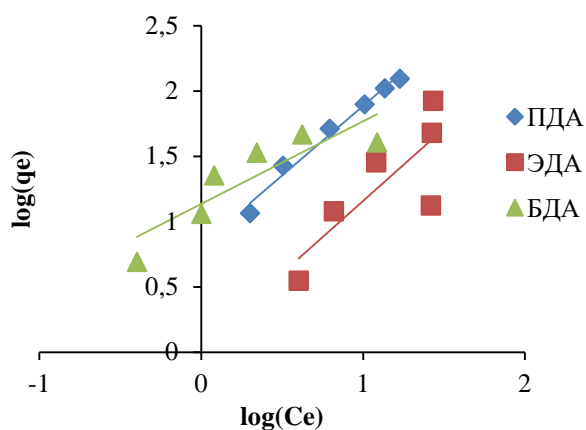


Рисунок 5.7 – Изотерма Фрейндлиха равновесной сорбции индигокармина полиамфолитными гидрогелями

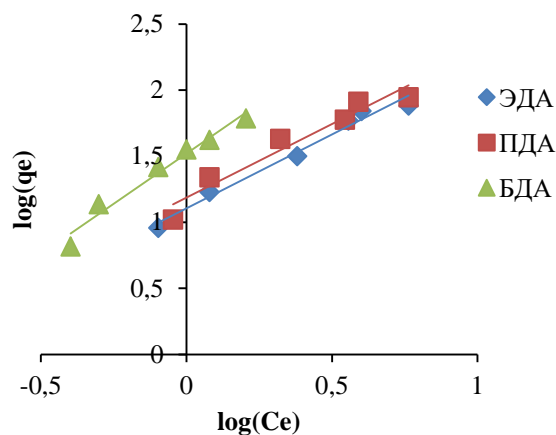


Рисунок 5.8 – Изотерма Фрейндлиха равновесной сорбции пиразолонового желтого полиамфолитными гидрогелями

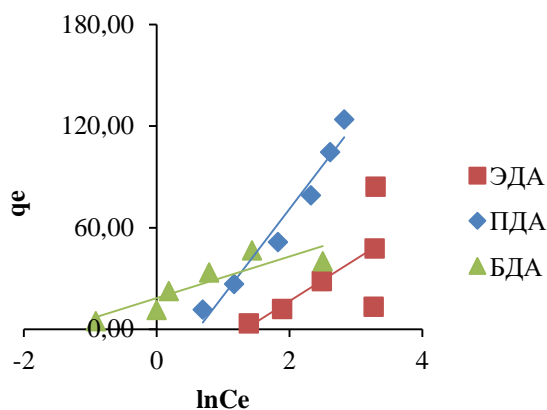


Рисунок 5.9 – Изотерма Темкина равновесной сорбции индигокармина полиамфолитными гидрогелями

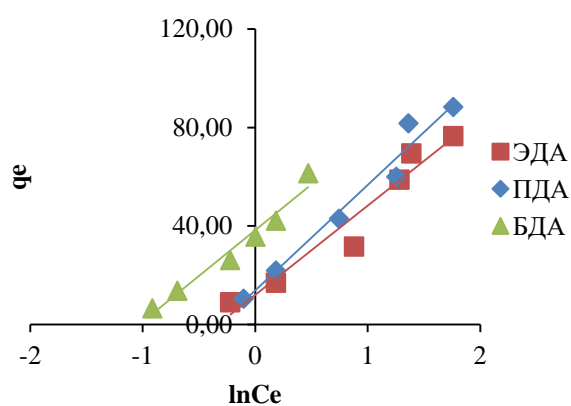


Рисунок 5.10 – Изотерма Темкина равновесной сорбции пиразолонового желтого полиамфолитными гидрогелями

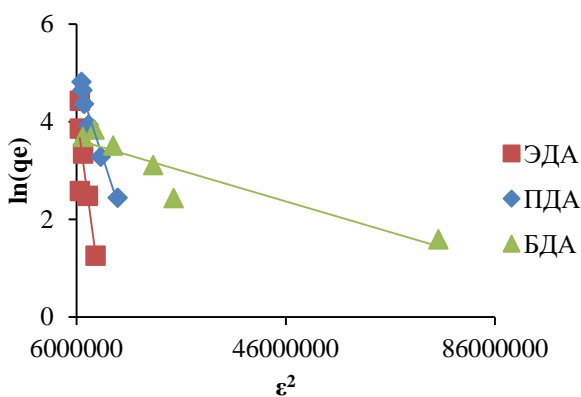


Рисунок 5.11 – Изотерма Дубинина-Радужкевича равновесной сорбции индигокармина полиамфолитными гидрогелями

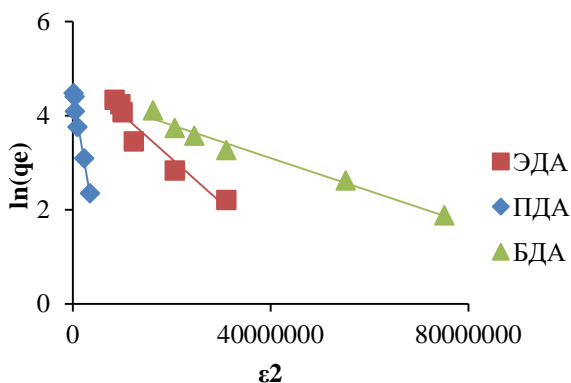


Рисунок 5.12 – Изотерма Дубинина-Радужкевича равновесной сорбции пиразолонового желтого полиамфолитными гидрогелями

Сорбция индигокармина (рисунок 5.3-5.12) хорошо описывается моделью Ленгмюра ( $R^2 > 0,83$ ), в то время как сорбция пиразолонового желтого – моделью Дубинина-Радужкевича ( $R^2 > 0,98$ ). Таким образом, при сорбции индигокармина молекулы красителя связываются только с одной функциональной группой полиамфолитных гидрогелей, а основными силами взаимодействия между молекулами пиразолонового желтого и группами гидрогелей являются силы Ван-дер-Ваальса. Рассчитанные значения кажущейся энергии сорбции анионных

красителей (Е) полиамфолитными гидрогелями по модели Дубинина-Радушкевича ( $<8$  кДж/моль) свидетельствуют о протекании процесса по механизму физической сорбции. Значения безразмерного коэффициента  $R_L$  ( $0 < R_L < 1$ ) Ленгмюра указывают на благоприятные условия для сорбции (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Параметры моделей сорбции

Полиамфолитный гидрогель	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	$K_L$ , л/мг	$R_L$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
<b>Индигокармин</b>						
ЭДА	0,43	0,04	0,83	0,35	1,11	0,65
ПДА	1,07	0,02	0,99	0,79	1,07	0,98
БДА	0,09	0,20	0,96	1,13	0,63	0,76
<b>Пиразолоновый желтый</b>						
ЭДА	0,09	0,18	0,98	1,11	1,12	0,98
ПДА	0,08	0,19	0,92	1,23	1,11	0,94
БДА	0,07	0,23	0,90	1,52	1,52	0,97
Полиамфолитный гидрогель	Модель Дубинина-Радушкевича			Модель Темкина		
	$K$ , моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>	$E$ , кДж/моль	$R^2$	$V$ , Дж/моль	$A_T$ , л/г	$R^2$
<b>Индигокармин</b>						
ЭДА	$-8 \cdot 10^{-7}$	0,79	0,72	24,78	4,30	0,46
ПДА	$-3 \cdot 10^{-7}$	1,29	0,97	51,49	1,68	0,96
БДА	$-3 \cdot 10^{-8}$	4,08	0,86	12,26	4,50	0,79
<b>Пиразолоновый желтый</b>						
ЭДА	$-9 \cdot 10^{-8}$	2,35	0,93	36,30	1,40	0,94
ПДА	$-6 \cdot 10^{-7}$	0,91	0,98	42,90	1,38	0,97
БДА	$-4 \cdot 10^{-8}$	3,54	0,98	37,16	2,80	0,97

## ГЛАВА 6. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАСИТЕЛЕЙ С ПОЛИАМФОЛИТНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Моделирование проводилось методом молекулярной механики на примере полиамфолитного гидрогеля на основе ЭДА. Модель фрагмента макромолекулы была построена на основе данных химического анализа и содержит пять карбоксильных групп, четыре амидных группы и одну аминоэтиламидную группу (рисунок 6.1). Для простоты модель построена как фрагмент регулярного сополимера с чередующимися амидными и карбоксильными группами. В качестве концевых групп использованы метильные.

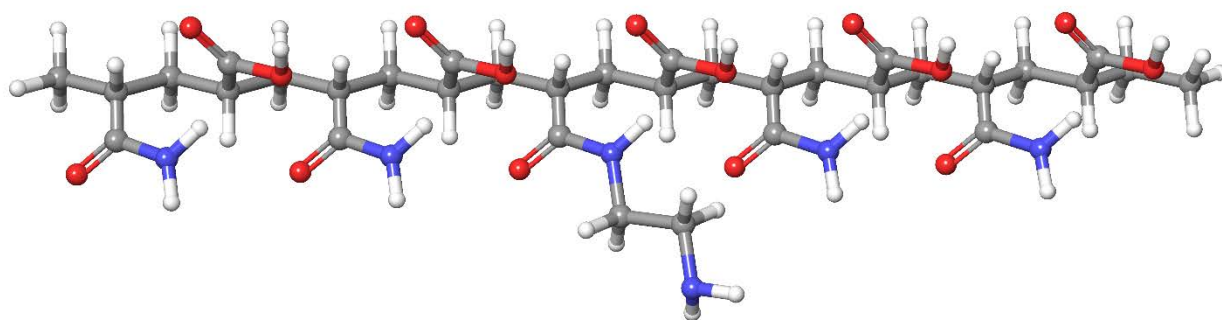


Рисунок 6.1 – Модель полиамфолитного гидрогеля ЭДА

Теоретическая оценка кислотно-основных свойств аминированного РАМ-РАА была проведена с использованием программы Epik (Schrödinger Inc), [122]. Найденные теоретические значения  $pK_a(\text{COOH}) = 4.29$  и  $pK_a(\text{NH}_3^+) = 9.47$  представляются вполне реалистичными.

Для аналогичного фрагмента полиакриловой кислоты Epik находит теоретическое значение  $pK_a = 4.08$ . Экспериментальное значение  $pK_a$  для полиакриловой кислоты составляет 4.54 [123].

В соответствие с найденными значениями  $pK_a(\text{COOH}) = 4.29$  и  $pK_a(\text{NH}_3^+) = 9.47$  можно сделать вывод, что при  $pH < 3$  полиамфолитный гидрогель будет существовать в форме поликатиона (группы  $-\text{COOH}$  и  $\text{NH}_3^+$ ), в диапазоне  $pH$  от 5 до 9 – в форме полимерного цвиттер-иона ( $-\text{COO}^-$  и  $\text{NH}_3^+$  группы), при  $pH > 11$  – в форме полианиона ( $-\text{COO}^-$  и  $\text{NH}_2$  группы).

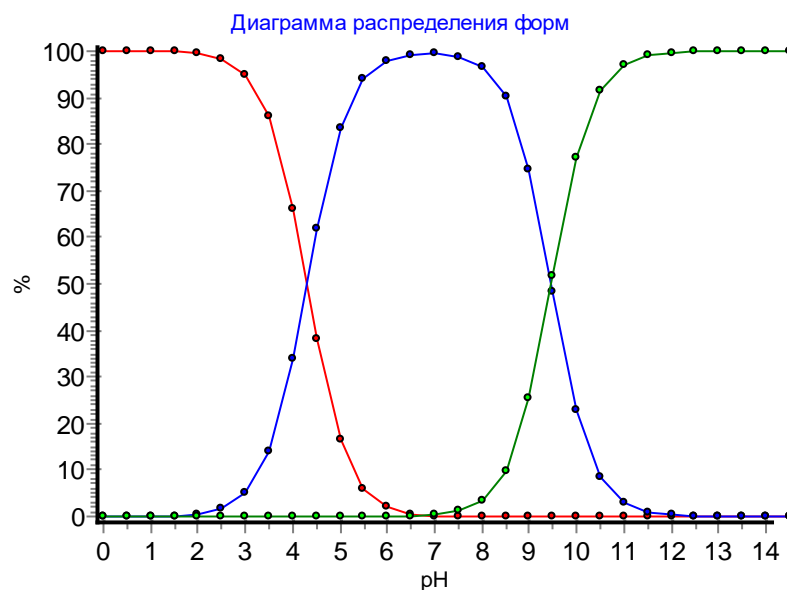


Рисунок 6.2 – Диаграмма распределения форм полиамфолитного гидрогеля ЭДА

Созданы соответствующие модели катионной, цвиттер-ионной и анионной форм полиамфолитного гидрогеля. Оптимальная конформация моделей рассчитана методом молекулярной механики в программе MacroModel Schrödinger Inc [124] с использованием силового поля OPLS3 для водного раствора. Результаты представлены на рисунках 6.3-6.5.

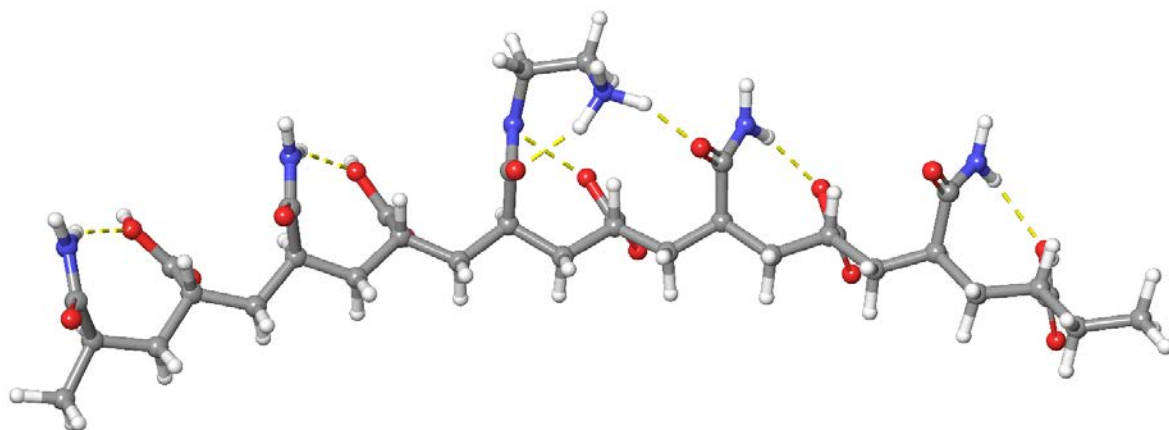


Рисунок 6.3 – Модель катионной формы полиамфолитного гидрогеля (жёлтым пунктиром обозначены водородные связи)

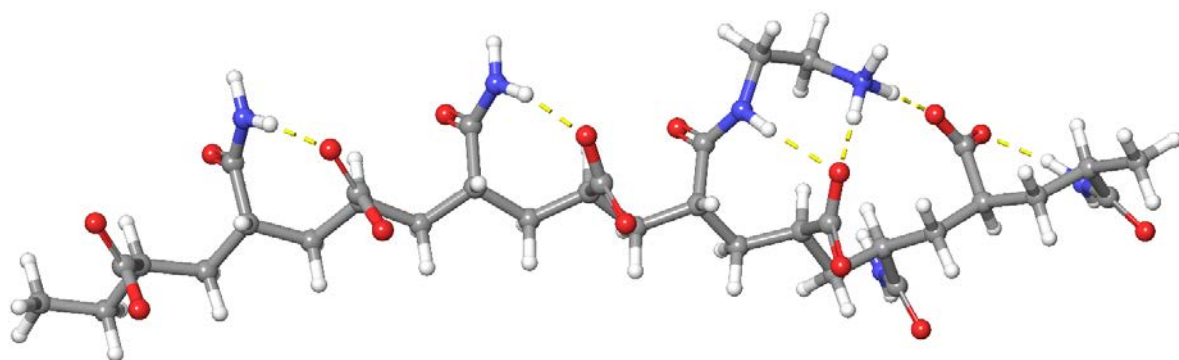


Рисунок 6.4 – Модель цвиттер-ионной формы полиамфолитного гидрогеля (жёлтым пунктиром обозначены водородные связи)

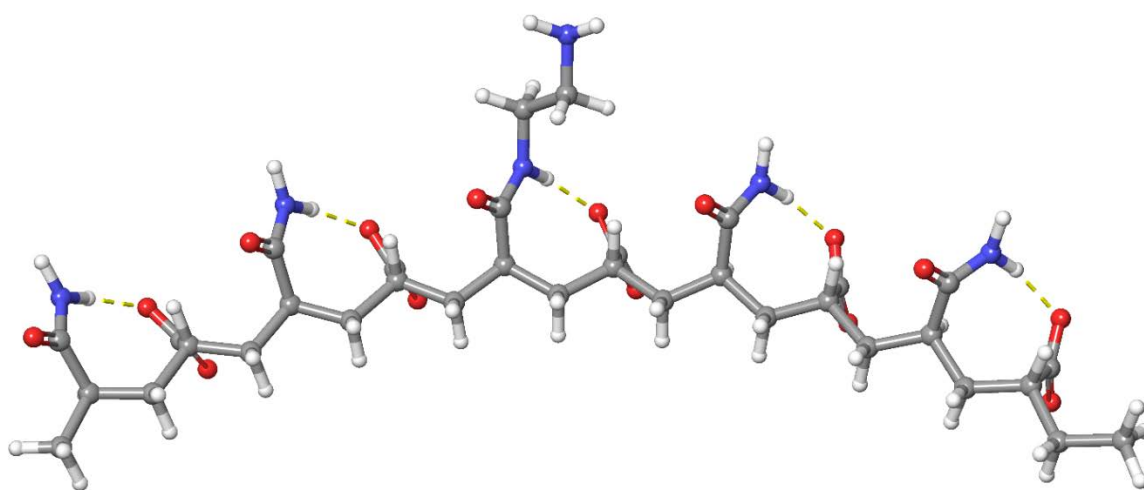


Рисунок 6.5 – Модель анионной формы полиамфолитного гидрогеля (жёлтым пунктиром обозначены водородные связи)

Во всех случаях видно, что соседние  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$  и  $-\text{COO}^-$  группы связаны водородными связями. Современные силовые поля, в том числе поля семейства OPLS, содержат поправки, необходимые для моделирования водородных связей.

Возможность образования водородных связей между анионом красителей и полиамфолитным гидрогелем была исследована методом молекулярной механики путём оптимизации систем в силовом поле OPLS3 на примере гидрогеля на основе ЭДА. Установлено, что соседние амидные и карбоксильные группы связаны водородными связями.

Результаты моделирования (рисунок 6.6 и рисунок 6.7) показали, что во взаимодействии гидрогелей с красителями участвуют не только силы Ван-дер-



Ваальса, согласно рассчитанным значениям  $E$  по модели Дубинина-Радущкевича, но и образующиеся водородные связи.

Можно предполагать, что пиразолоновый жёлтый связан в более устойчивый комплекс, чем индигокармин, так как при ассоциации с исследуемым азокрасителем в образовании водородных связей участвуют карбоксильная и аминогруппа диаминов, для которых характерно образование прочных водородных связей.

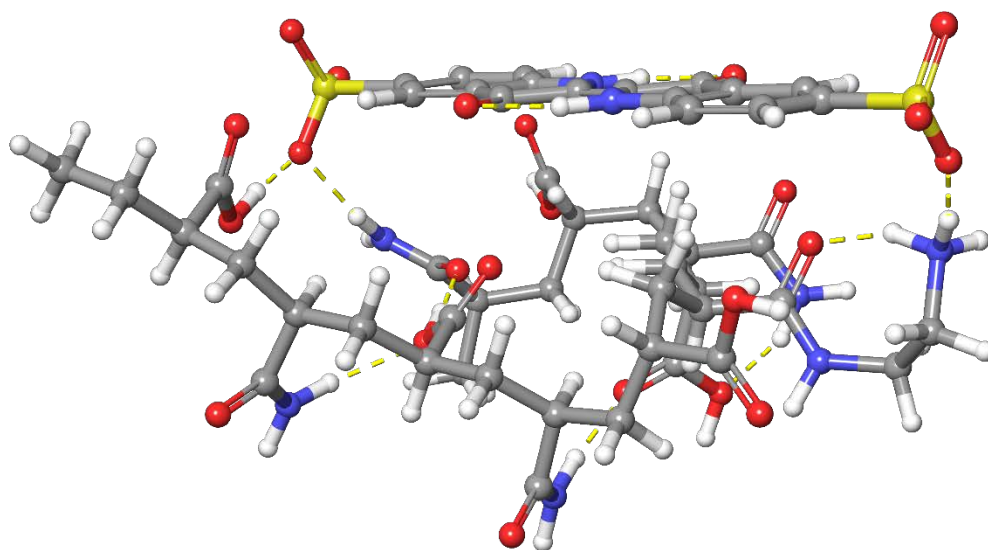


Рисунок 6.6 – Модель комплекса катионной формы полиамфолитного гидрогеля и аниона индигокармина (жёлтым пунктиром обозначены водородные связи)

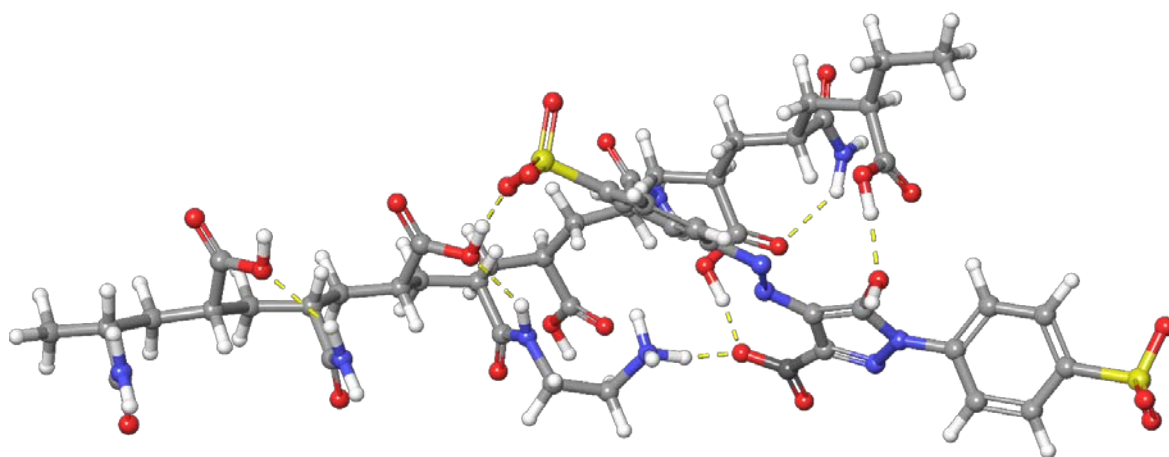


Рисунок 6.7 – Модель комплекса катионной формы полиамфолитного гидрогеля и аниона пиразолонового жёлтого (жёлтым пунктиром обозначены водородные связи)

Компьютерное моделирование показало, что анионы пиразолонового жёлтого способны образовывать водородные связи с полиамфолитным гидрогелем ЭДА (рисунок 6.8). В образовании водородных связей участвуют сульфоновые и карбонильные группы аниона индигокармина, сульфоновые и карбоксильная группы аниона пиразолонового жёлтого, аммонийные, амидные и карбоксильные группы НРАМ.

Таким образом, во взаимодействии гидрогелей с красителями участвуют не только силы Ван-дер-Ваальса, согласно рассчитанным значениям  $E$  по модели Дубинина-Радущкевича, но и образующиеся водородные связи.

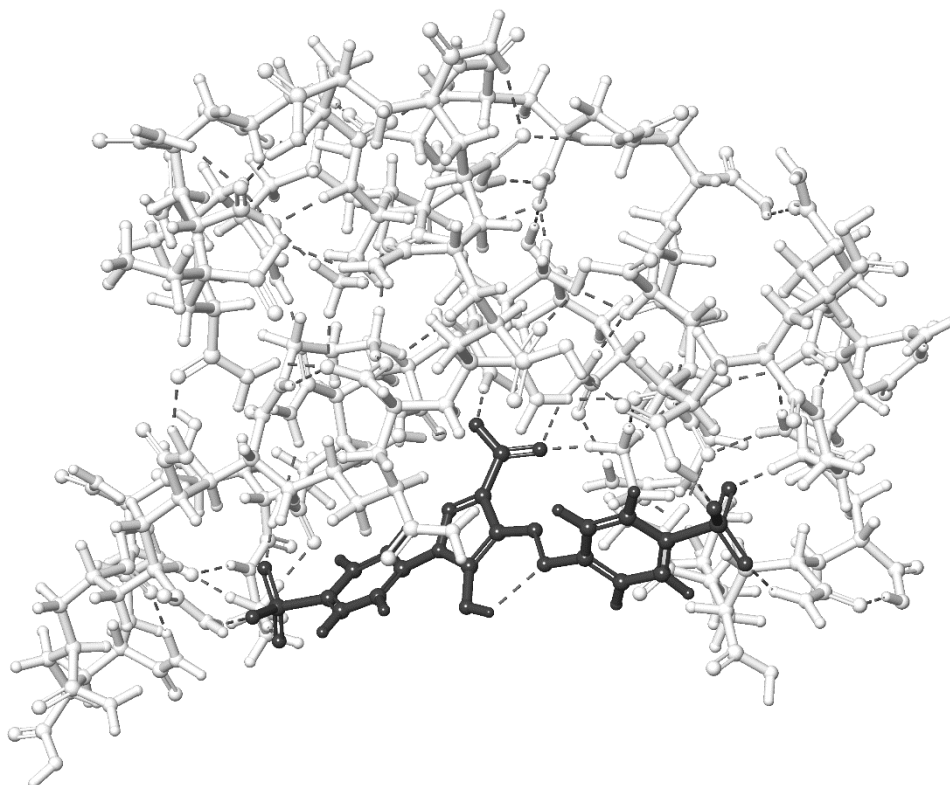


Рисунок 6.8 – Модель взаимодействия полиамфолитного гидрогеля на основе ЭДА с пиразолоновым желтым

## ГЛАВА 7. СОРБЦИЯ $\text{Cu}^{2+}$ ПОЛИАМФОЛИТНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Была исследована способность полиамфолитных гидрогелей образовывать координационные комплексы с двухвалентным металлом  $\text{Cu}^{2+}$  (рисунок 7.1). Образование хелатного комплекса происходит за счет присоединения меди валентными связями к гидроксильным группам и координационными – к аминно- и гидроксильной группе. Образование комплексов сопровождается сильной гидрофобизацией продукта, что может быть связано с экранированием гидрофильных групп.

Известно, что  $\text{Cu}^{2+}$  образует комплексы с кислород- и азотсодержащими соединениями прочные комплексы. В зависимости от природы лиганда комплексы могут быть нерастворимыми в известных растворителях. Исключения может составлять сильная неорганическая кислота, например,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которая десорбирует медь по механизму ионного обмена.

Сорбция ионов металла полиамфолитными гидрогелями сопровождается сильной гидрофобизацией образующегося комплекса. При этом  $-\text{NH}_2$  группы координируют ионы меди, а  $-\text{COOH}$  группы присоединяют к себе  $\text{Cu}^{2+}$  валентными связями, тем самым экранируя свободные гидрофильные группы.

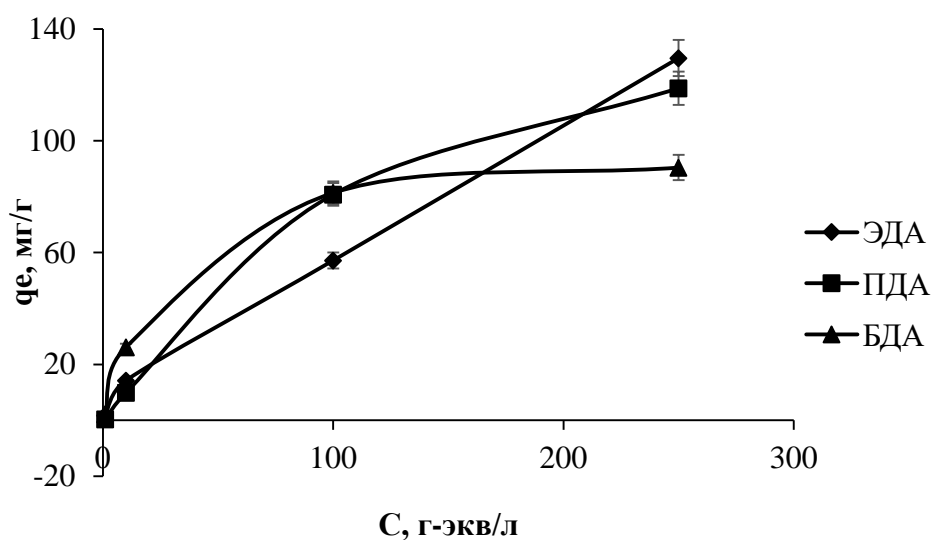


Рисунок 7.1 – Сорбция  $\text{CuSO}_4$  полиамфолитными гидрогелями

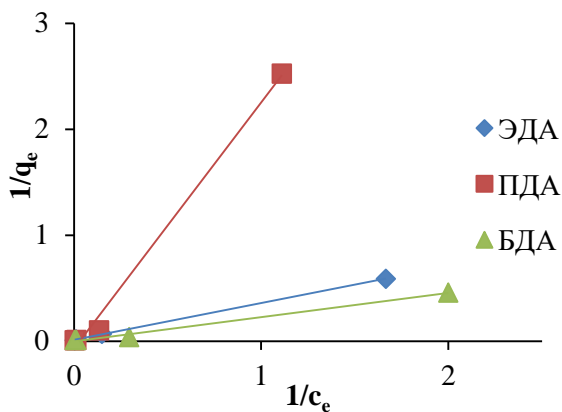


Рисунок 7.2 – Изотерма Ленгмюра

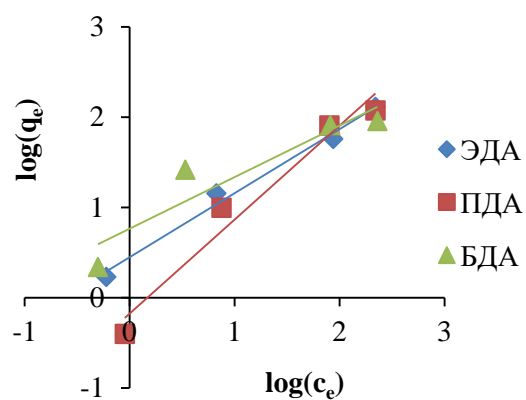


Рисунок 7.3 – Изотерма Фрейндлиха

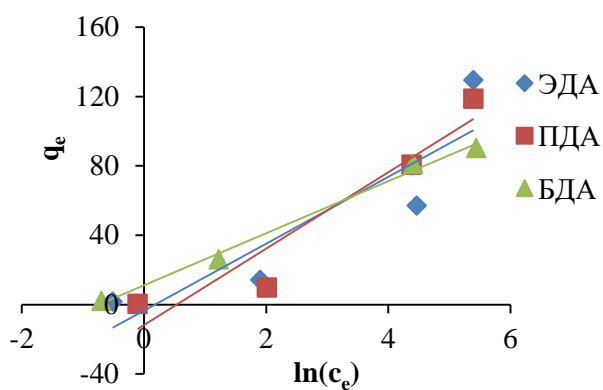


Рисунок 7.4 – Изотерма Темкина

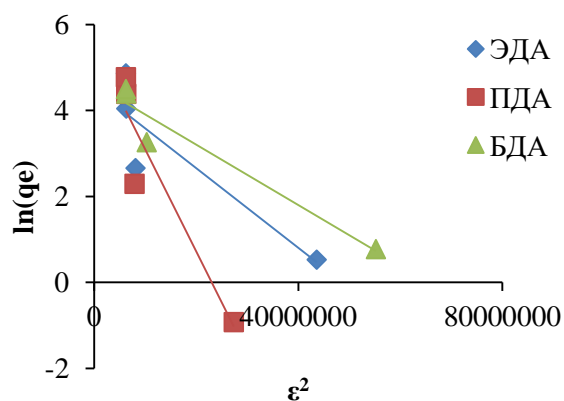


Рисунок 7.5 – Изотерма Дубинина-Радужкевича

Таблица 7.1 – Параметры изотерм сорбции  $\text{CuSO}_4$  полиамфолитными гидрогелями

Полиамфолитный гидрогель	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	$K_L$ , л/мг	$R_L$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
ЭДА	0,35	0,01	0,99	2,79	0,71	0,99
ПДА	2,32	0,002	0,99	1,49	1,04	0,96
БДА	0,23	0,017	0,99	5,77	0,57	0,87
Полиамфолитный гидрогель	Модель Дубинина-Радушкевича			Модель Темкина		
	$K$ , моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>	$E$ , кДж/моль	$R^2$	$B$ , Дж/моль	$A_T$ , л/г	$R^2$
ЭДА	$-9 \cdot 10^{-8}$	2,36	0,81	128,33	1,02	0,79
ПДА	$-2 \cdot 10^{-7}$	1,58	0,88	112,41	1,17	0,92
БДА	$-7 \cdot 10^{-8}$	2,63	0,94	164,74	1,01	0,99

Полученные данные равновесной сорбции (рисунок 7.2-7.5, таблица 7.1) достоверно описываются моделью Ленгмюра, которая описывает теорию мономолекулярной сорбции на гомогенной поверхности сорбента. Таким образом, наибольший вклад в сорбцию меди вносит только одна функциональная группа. Можно предположить, что в присоединении меди участвует в основном карбоксильная группа, образуя соль  $-\text{COOCu}$ , в то время как  $-\text{NH}_2$  группа лишь координирует металл. Рассчитанные значения  $R_L$  показывают, что система стремится к необратимому состоянию, что подтверждает полное отсутствие растворимости в известных растворителях.

Рассчитанные значения кажущейся энергии сорбции  $E$  показывают, что сорбция меди полиамфолитными гидрогелями является физической. Однако в литературе достоверно описаны данные, что присоединение металлов переходной валентности к  $-\text{COO}^-$  сопровождается химическим взаимодействием. Модель Дубинина-Радушкевича хорошо описывает физическую сорбцию, предполагая, что присоединение сорбата происходит путем проникновения молекул внутрь микропор сорбента. Молекулы сорбата при этом удерживаются на поверхности сорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса. Однако, в случае исследуемых

полиамфолитных гидрогелей сорбция металла не происходит путем объемного заполнения пор сорбента, а путем заключения металла в полимерную сетку свободными  $-\text{COOH}$  и  $-\text{NH}_2$  группами (таблица 7.1).

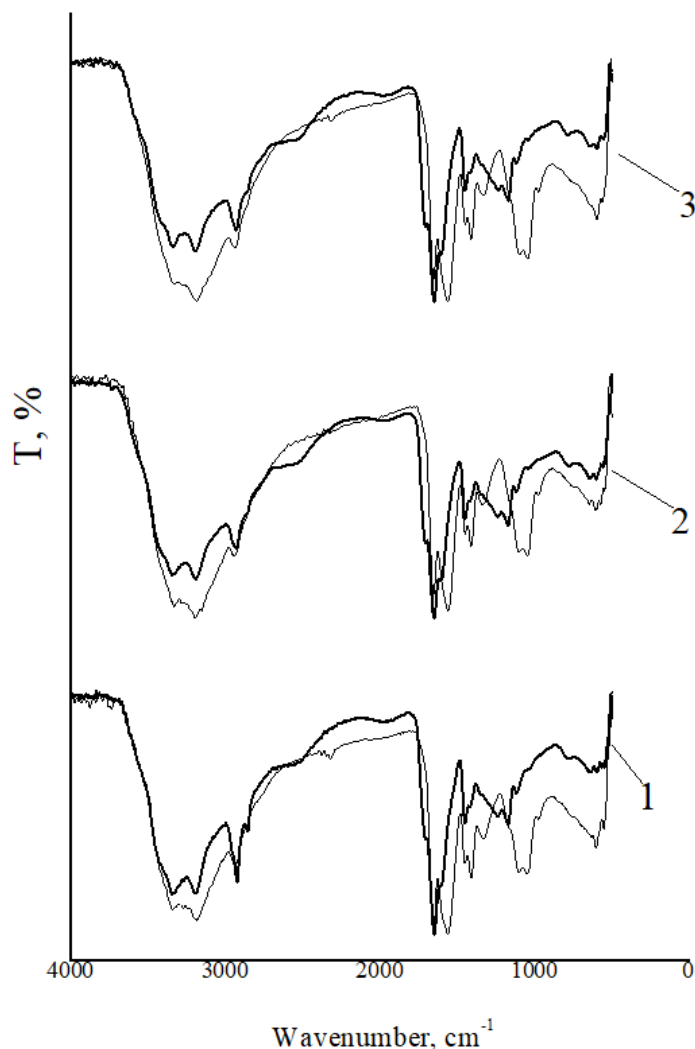


Рисунок 7.6 – ИК-спектры полиамфолитных гидрогелей после сорбции в водном растворе  $\text{CuSO}_4$  (тонкая линия) и после десорбции в 0,1 Н водном растворе  $\text{HCl}$  (жирная линия): 1- полиамфолитный гидрогель на основе ЭДА, 2- полиамфолитный гидрогель на основе ПДА, 3- полиамфолитный гидрогель на основе БДА

В спектрах поглощения образцов комплекса полиамфолитов с  $\text{Cu}^{2+}$  (рисунок 7.6) присутствуют самая интенсивная полоса при  $1560 \text{ cm}^{-1}$  (асимметричное колебание карбоксилат аниона  $\text{COO}^-$ ) и интенсивная полоса в области  $1328\text{-}1420$

см<sup>-1</sup> (симметричное колебание карбоксилат аниона COO<sup>-</sup>). В спектрах образцов наблюдается также полоса около 1615 см<sup>-1</sup> связана с колебанием групп -NH<sub>2</sub> или -NH.

При десорбции Cu<sup>2+</sup> в спектрах поглощения полиамфолитов интенсивная полоса при 1558 см<sup>-1</sup> (асимметричное колебание карбоксилат аниона COO<sup>-</sup>) исчезает, и полоса в области 1328-1420 см<sup>-1</sup> (симметричное колебание карбоксилат аниона COO<sup>-</sup>) значительно уменьшается. После десорбции в данной области спектра наблюдаются полосы около 1603 см<sup>-1</sup> (Амид II) и при 1650 см<sup>-1</sup> (Амид I), связанные с колебанием групп -CO-NH<sub>2</sub> и -CONHR.

Важно отметить также появление после десорбции полосы валентных колебаний C=O связи карбоксильной группы около 1706 см<sup>-1</sup>. Также о формировании карбоксильной группы говорит появление полосы около 2530 см<sup>-1</sup>. Полоса, вероятно, связана с колебанием OH-группы, участвующей в сильной водородной связи.

По спектрам образцов после десорбции можно видеть уход широких неинтенсивных полос в области 520, 570, 560 см<sup>-1</sup>, предположительно связанных с колебанием CuO.

Таким образом, полученные результаты позволяют установить общий механизм взаимодействия полиамфолитных гидрогелей и тяжелых металлов – ионный обмен. При этом образуются гидрофобные комплексы, которые можно удалить из водных растворов путем простой фильтрации (рисунок 7.7).

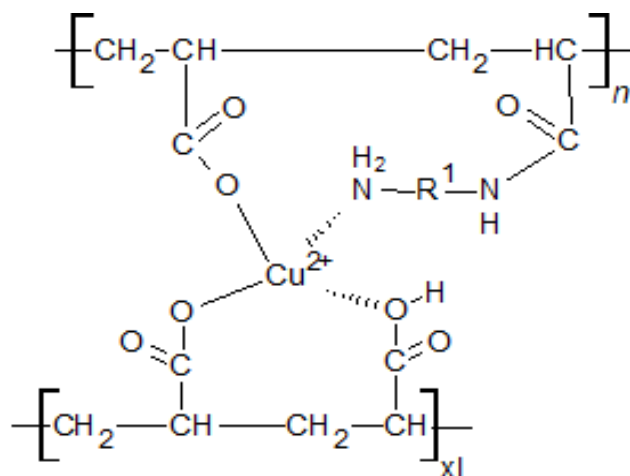


Рисунок 7.7 – Комплекс «полиамфолитный гидрогель – Cu(II)»

Десорбцию полиамфолитных гидрогелей проводили с помощью выдерживания образовавшихся комплексов в 0,1н. водном растворе HCl. В этом случае водород замещает медь, тем самым восстанавливая гидрогели до исходного состояния (рисунок 7.8).

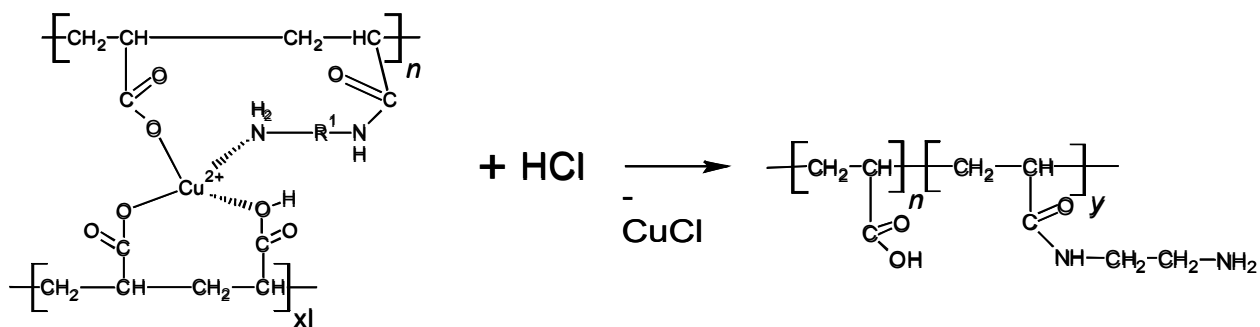


Рисунок 7.8 – Десорбция  $\text{Cu}^{2+}$  из полимерной сетки гидрогелей под действием HCl

Проведенный элементный анализ показал, что способность поглощать медь изменяется в гомологическом ряду (таблица 7.2). По-видимому, увеличение основности в рассматриваемом гомологическом ряду алифатических диаминов приводит к увеличению электростатического отталкивания между одноименно заряженными ионами в растворе, снижая при этом сорбционную емкость гидрогеля.

Таблица 7.2 – Содержание Cu в образцах полиамфолитных гидрогелей после сорбции

	ЭДА	ПДА	БДА
Содержание меди, мг меди/г полимера	23,86	17,11	16,20



## 7.1 Термогравиметрический анализ

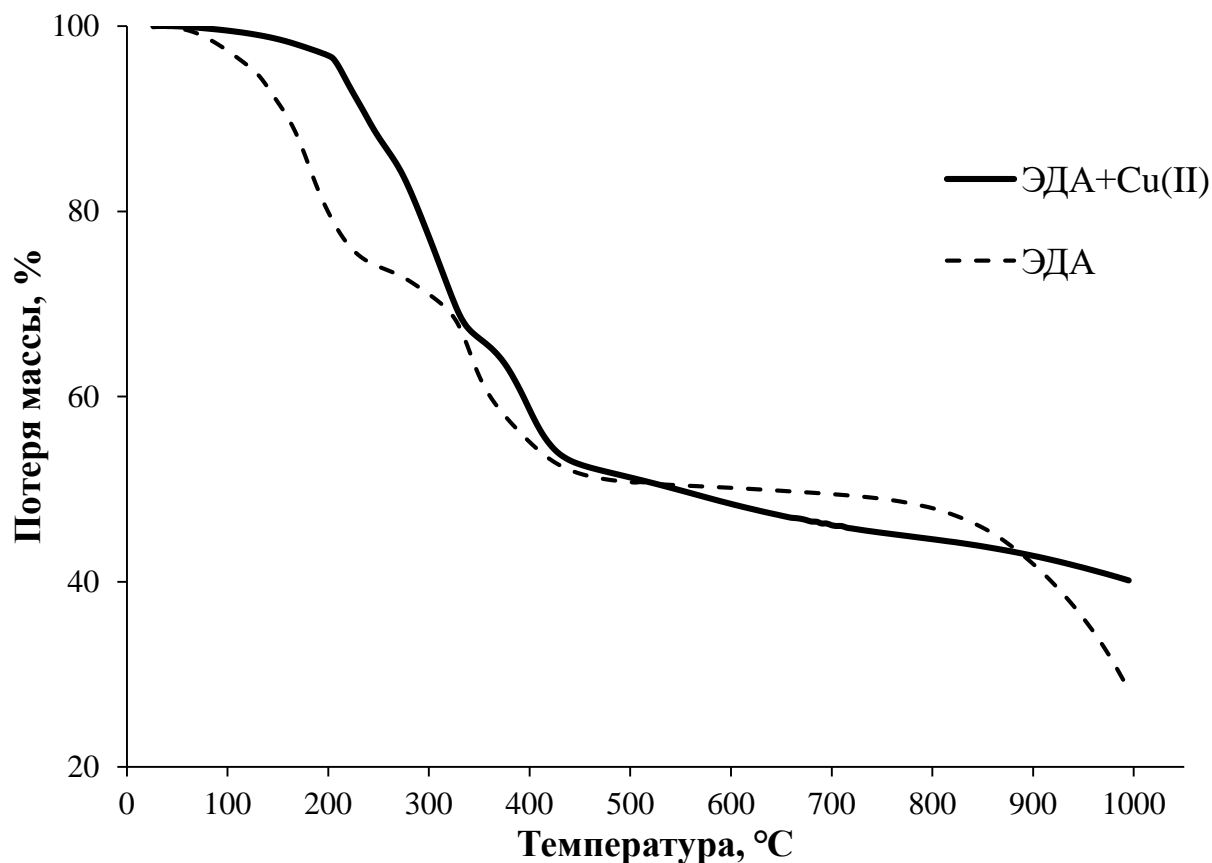


Рисунок 7.9 – Термограмма чистого гидрогеля ЭДА и его комплекса с  $\text{Cu}^{2+}$

На термограммах гидрогеля ЭДА и комплекса «гидрогель ЭДА- $\text{Cu}(\text{II})$ » (рисунок 7.9) видно, что разложение происходит двухступенчато. На первой ступени происходит дегидратация образцов чистого гидрогеля (до 214 °C). Можно отметить, что дегидратация происходит и у полимерметаллического комплекса (до 209 °C), но менее интенсивно, что свидетельствует об отсутствии свободной воды в составе комплекса и высвобождении только связанной воды, которая появляется из-за образование аквакомплекса полиамфолита с медью. Первая ступень разложения полимерметаллического комплекса (210–310 °C) соответствует окислению  $\text{CuSO}_4$  до  $\text{CuO}$ .

Вторая ступень разложения исходного образца гидрогеля на основе ЭДА (330–415 °C) соответствует термоокислительной деструкции полимера и разрыву химических сшивок. При разложении полимерметаллического комплекса также

происходит деструкция полимерной сетки, но в более узком температурном диапазоне (375-410 °С).

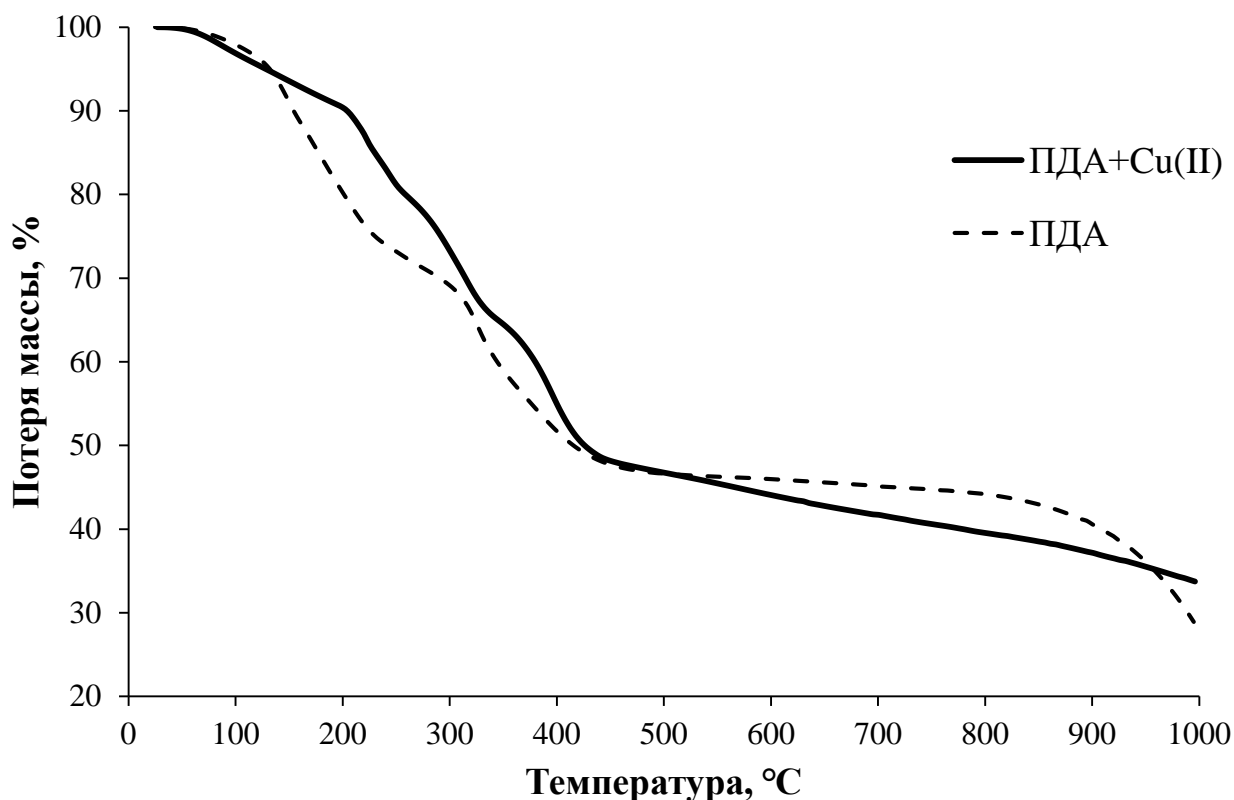


Рисунок 7.10 – Термограмма чистого гидрогеля ПДА и его комплекса с  $\text{Cu}^{2+}$

Термограммы полиамфолитного гидрогеля ПДА и образующегося комплекса с медью показывают, что разложение исходного полимера происходит в два этапа, а деструкция полимерметаллического комплекса – в три этапа (рисунок 7.10). На первом этапе, аналогично процессу разложения гидрогеля ЭДА и его комплекса, происходит дегидратация образцов, при этом полное высвобождение воды исходного полимера происходит до 210 °С, а полимерметаллического комплекса до 244 °С. Вторая ступень разложения исходного полимера (290-345 °С) соответствует разрыву полимерных цепей и разрушению сшивок между ними, приводящих к термоокислительной деструкции полимера.

Вторая ступень деструкции полимерметаллического комплекса (290-325 °С) соответствует окислению сульфата меди до оксида меди. Увеличение длины углеводородного радикала алифатических диаминов приводит к появлению дополнительного этапа разложения полимера. Можно предположить, что на

втором этапе происходит не только окисление меди, но и разрыв валентных связей между карбоксильными группами полиамфолитного гидрогеля ПДА и Cu(II). Третья ступень разложения полимерметаллического комплекса (370-420 °С) может соответствовать термодеструкции полимерной сетки гидрогеля.

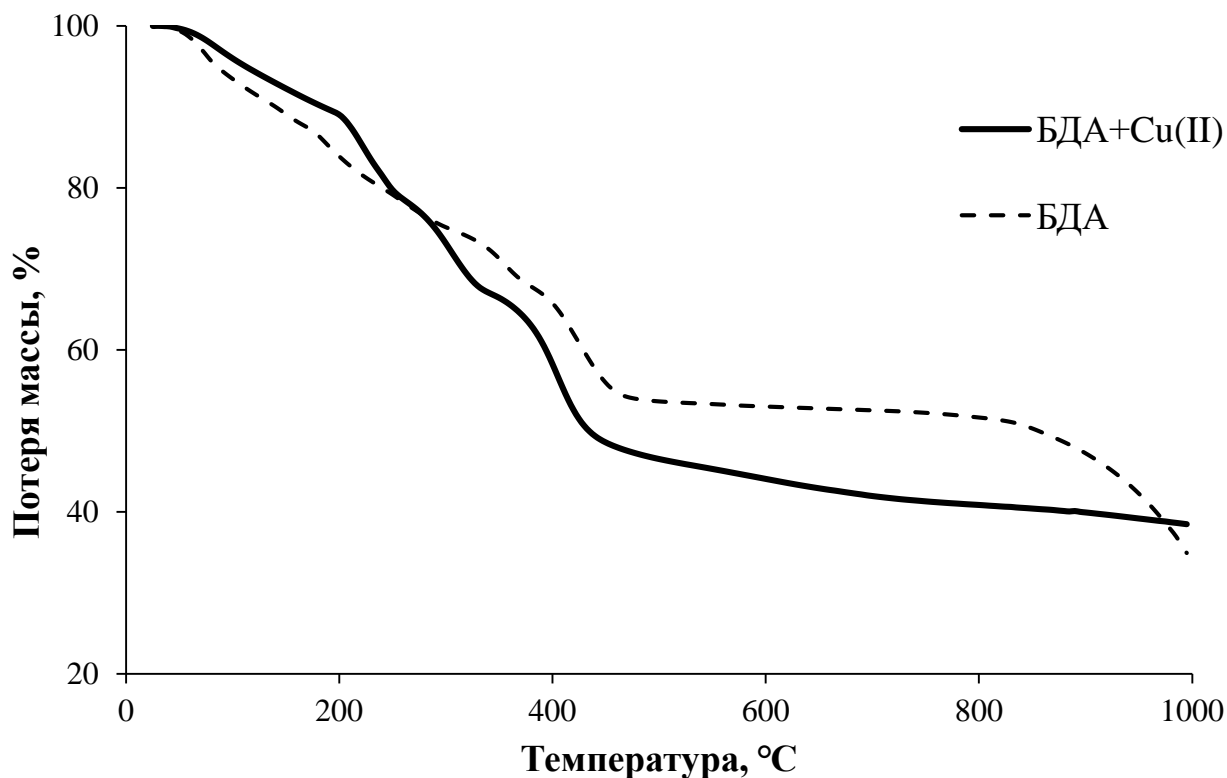


Рисунок 7.11 – Термограмма чистого гидрогеля БДА и его комплекса с Cu<sup>2+</sup>

Аналогично в случае гидрогеля БДА и его полимерметаллического комплекса термодеструкция протекает в два и три этапа соответственно (рисунок 7.11). Однако процесс дегидратации исходного гидрогеля БДА заканчивается при 174 °С, а у комплекса с медью при 295 °С. Окисление меди происходит в диапазоне 270-315 °С, а разложение исходного полимера - в диапазоне 380-445 °С. Третья ступень деструкции полимерметаллического комплекса происходит при температуре 360-425 °С и соответствует разложению полимерной сетки.

В целом на всех зависимостях видно, что присутствие Cu(II) в структуре полимерной сетки повышает термическую стабильность полиамфолитных гидрогелей. На всех термограммах можно заметить, что термоокислительная

деструкция полимерметаллических комплексов заканчивается при 420-430 °С, а наибольшая потеря массы образцов не превышает 70%.

На основании полученных термограмм была рассчитана энергия активации ( $E_a$ ) реакции разложения исследуемых полимеров для каждой ступени (таблица 7.3). Из таблицы 7.3 следует, что  $E_a$  уменьшается в случае ПДА и БДА с  $\text{Cu}^{2+}$  по сравнению с исходными гидрогелями. Это свидетельствует о том, что введение металла в структуру этих гидрогелей повышает их стабильность к термоокислительной деградации.

Таблица 7.3 – Численные значения энергии активации  $E_a$

№ ступени	$E_a$ , кДж/моль					
	ЭДА	ЭДА+Cu(II)	ПДА	ПДА+Cu(II)	БДА	БДА+Cu(II)
1	48,21	96,4	51,78	39,56	157,98	63,31
2	24,06	41,56	19,54	14,84	26,9	14,55
3	—	—	—	28,57	—	29,38

## 7.2 Моделирование образования комплекса полиамфолитный гидрогель – медь

Методом молекулярной динамики была определена возможная структура образующегося комплекса полиамфолитный гидрогель – медь (рисунок 7.12-7.14). Моделирование проводили с учетом  $\text{pH}=7$ , то есть при условии, что карбоксильные и аминогруппы диаминов находятся в ионизированном состоянии.

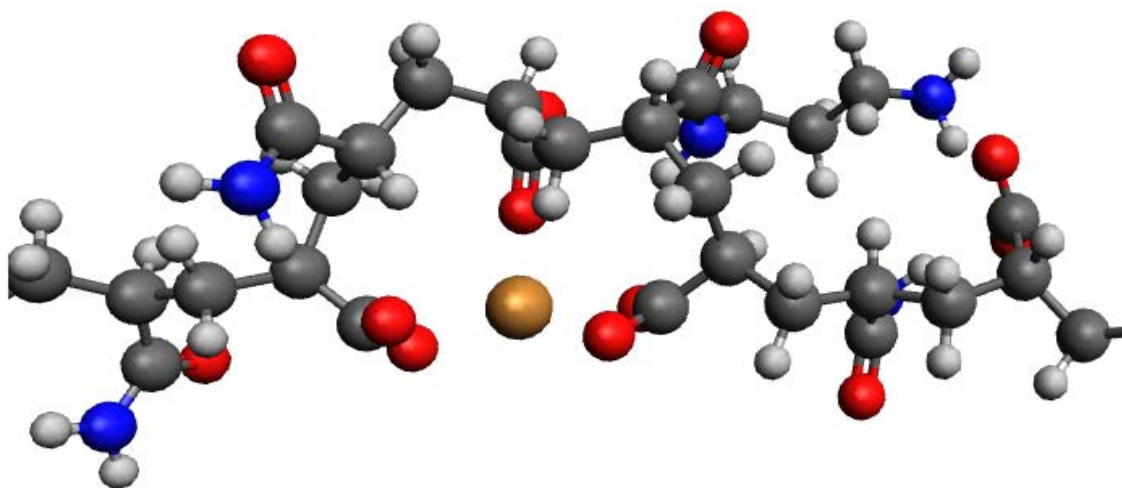


Рисунок 7.12 – Модель комплекса полиамфолитный гидрогель ЭДА – Cu (II)

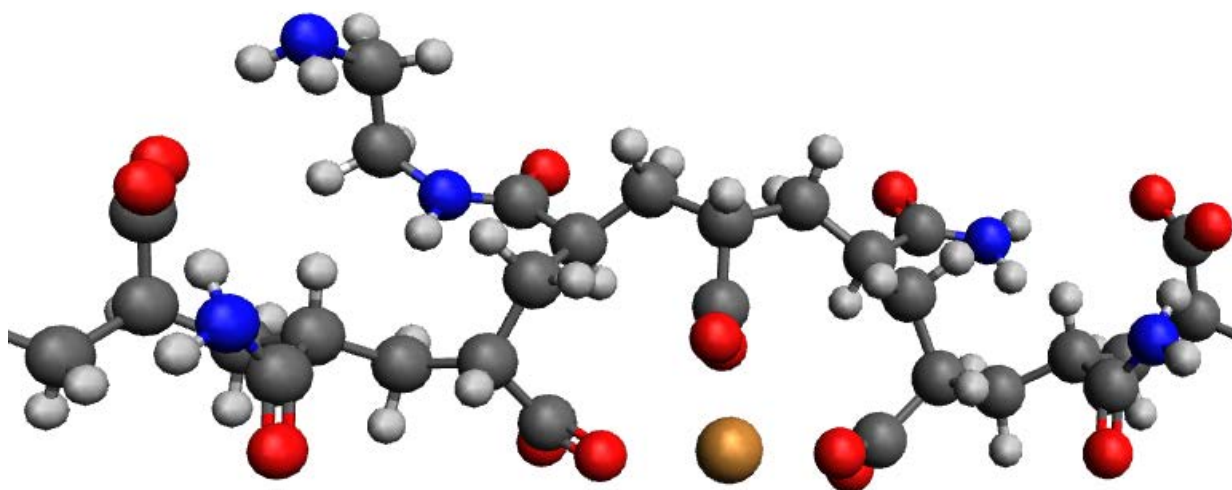


Рисунок 7.13 – Модель комплекса полиамфолитный гидрогель ПДА – Cu (II)

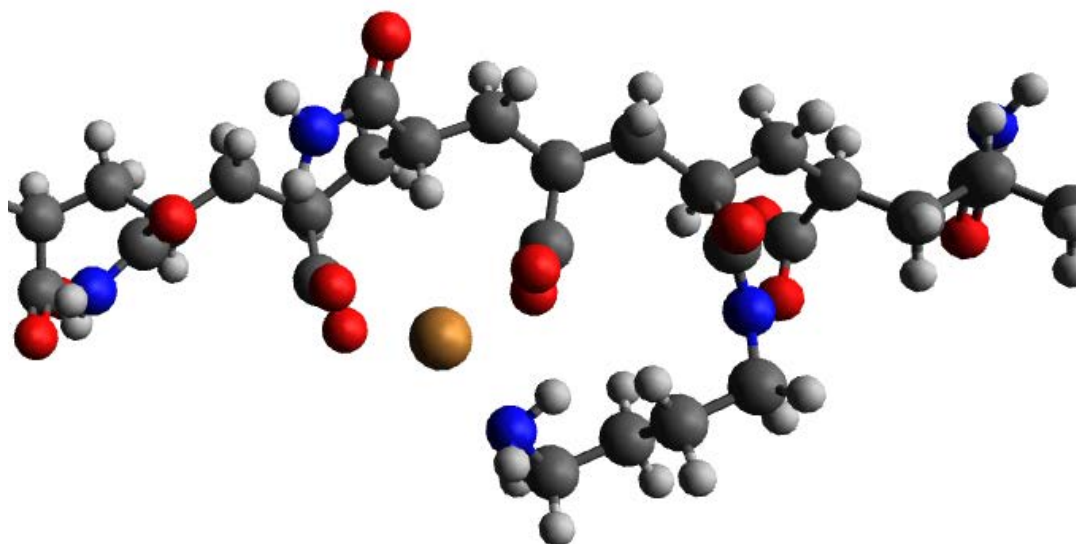


Рисунок 7.14 – Модель комплекса полиамфолитный гидрогель БДА – Cu (II)

Результаты компьютерного моделирования показали, что ион меди бидентантно координирует карбоксилатные группы гидрогелей на основе ЭДА и ПДА за счет электростатического взаимодействия ионов. В случае гидрогеля на основе БДА медь координируется не только карбоксильными группами, но и аминными. Однако разницу в характере взаимодействия можно объяснить не только наибольшей основностью алифатического диамина. Метод молекулярной динамики может не показывать координацию аминогрупп, близко расположенных с карбоксильными группами, электростатическое взаимодействие с противоионами которых будет наибольшим. Таким образом, на примере моделирования взаимодействия  $\text{Cu}^{2+}$  с гидрогелем БДА был подтвержден механизм сорбции двухвалентного металла.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые были получены полиамфолитные гидрогели на основе алифатических диаминов и гидролизованного полиакриламида без использования инициатора и сшивающего агента. Методом ИК-спектроскопии доказано наличие кислотных и основных групп в составе полимеров.

2. Установлено, что полученные гидрогели обладают устойчивостью к изменению рН водного раствора, проявляя полианионный характер. Показано, что в присутствии NaCl полиамфолитные гидрогели находятся в полиэлектролитном режиме, при этом степень набухания не изменяется в диапазоне рН=4-11. Также установлено влияние различных катионов металлов на набухание гидрогелей с учетом основности диаминов.

3. Сорбционная способность полученных полимеров по отношению к красителям практически не изменяется в диапазоне рН=4-11 и находится в пределах  $30 < q_e < 70$  мг. Рассчитанные значения  $\Delta G^0 > 0$  свидетельствуют о сопровождении сорбции химическим взаимодействием между красителями и полиамфолитными гидрогелями. Результаты обработки данных равновесной сорбции с помощью различных изотерм и компьютерного моделирования показывают, что процесс сорбции индигокармина и пиразолонового желтого протекает по механизму физической сорбции путем образования водородных связей между молекулами сорбента и сорбата.

4. Методами ИК-спектроскопии и равновесной сорбции доказано, что образование комплексов «полиамфолитный гидрогель – Cu(II)» происходит по механизму ионного обмена с образованием соли –COOCu. Комплексообразование сопровождается гидрофобизацией конечного соединения за счет экранирования гидрофильных групп полиамфолитных гидрогелей. Рассчитанные значения энергии активации  $E_a$  свидетельствуют о том, что введении  $Cu^{2+}$  повышает термоустойчивость полиамфолитных гидрогелей.

5. Полученные полиамфолитные гидрогели могут быть использованы в качестве эффективных материалов для удаления красителей различной природы в широком диапазоне рН и концентраций и тяжелых металлов из водных растворов.

## Список литературы

1. Alfrey, T. Synthetic electrical analog of proteins / T.Alfrey, H.Morawetz, E.Fitzgerald, R.Fuoss // Journal of the American Chemical Society. – 1950. – V.72 (4). – p. 1864.
2. Alfrey, T. Amphoteric polyelectrolytes. I. 2-Vinylpyridine-methacrylic acid copolymers / T.Alfrey, H. Morawetz // Journal of the American Chemical Society. -1952. - V. 74. – p. 436-438.
3. Alfrey, T. Amphoteric polyelectrolytes. II. Copolymers of methacrylic acid and diethylaminoethyl methacrylate / T.Alfrey, R.M.Fuoss, H.Morawetz, H.Pinner // urnal of the American Chemical Society. – 1952. – V. 74. – p. 438-441.
4. Katchalsky, A. Polyampholytes / A. Katchalsky, I.R.Miller // Journal of Polymer Science. – 1954. – V. 13. – p. 57-68.
5. Kabanov, V.A. Polymerization of ionizing monomers / V.A.Kabanov, D.A.Topchiev. – M.: Khimiya, 1978. – p.114.
6. Kabanov, V.A. Complex-radical polymerization / V.A.Kabanov, V.P.Zubov, Yu.D.Semchikov. – M.: Khimiya, 1987. – p. 177.
7. Masuda, S. Spontaneous copolymerization of AA and 4VP and microscopic acid dissociation of the alternating copolymer / S.Masuda, K.Minagawa, M.Tsuda, M.Tanaka // European Polymer Journal. – 2001. – V. 37(4). – p.705-710.
8. Ermagambetov, M. E. Synthesis and physico-chemical properties of polymers based on vinyl ethynyl piperidinols / M.E.Ermagambetov, Sh. S.Tulbaev, O.Sh.Kurmanaliev, E.M.Shaikhutdinov, B.A.Zhubanov, E.A.Bekturov, S.E.Kudaibergenov // Proceedings of the combustion institute. – 1986. – V. 66. – p. 102-141.
9. Furukawa, J. Alternating polyampholytes prepared by hydrolysis of copolymer of maleic anhydride and N-vinylsuccinimide / J. Furukawa, E.Kobayashi, T.Doi // Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition. – 1979. – V. 17. – p. 255-266.
10. Hahn, M. Synthesis of regular polyampholytes by copolymerization of maleic acid with allyl and diallyl amine derivatives / M.Hahn, W. Jaeger, R.Schmolke, J.Behnisch //Acta Polymerica. – 1990. – V. 41. – p.107-112.



11. Jaeger, W. Polymerization of water soluble cationic vinyl monomers / W.Jaeger, M.Hahn, A.Lieske, A.Zimmerman, F.Brand // Macromolecular Symposia–1996. - V. 111. - p. 95-106.
12. Ablyakimov, E.I. Polymerization of fumarate of N,N-diethylaminoethylmethacrylate / E.I.Ablyakimov, R.K.Gavurina // Polymer Science Series B. – 1970. - V.12. - p. 1464-1468.
13. Rivas, B.L. Copolymerization via zwitterion. Copolymerization of 2-ethyl-2-oxazoline and acrylic acid / B.L.Rivas, G.S.Canessa, S.A.Pooley // European Polymer Journal. -1989. - V. 25. -. 225-230.
14. Alfrey, T. Copolymerization behavior of ionizable monomer / T.Alfrey, C.G.Overberger Jr, S.H.Pinner // Journal of the American Chemical Society. -1953. - V.75. - p.4221-4223.
15. Wen, S. Synthetic pH sensitive polyampholyte hydrogels: A preliminary study / S.Wen, W.Stevenson // Colloid and Polymer Science. -1993. - V.271. - p.38-49.
16. Yin, X. Studies on new ampholytic cellulose derivative as clay-hydration inhibitor in oil field drilling fluid / X.Yin, L.Zhang, Z.Li // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. - V.70. - p. 921-926.
17. Lebedev, V.S. Preparation and properties of amphoteric copolymer of fumaric acid and 2-methyl-5-vinylpyridine / V.S.Lebedev, R.K.Gavurina // Polymer Science. - 1964. - V. 6. - p. 1161-1166.
18. Lebedev, V.S. Effect of the cis-and trans-configurations of ethylene-1,2-dicarboxylic acids on the properties of their copolymers with 2-methyl-5-vinylpyridine / V.S.Lebedev, N.N.Loginova, R.K. Gavurina // Polymer Science. – 1964. - V.6. - p. 1174-1180.
19. Kim, A.A. Synthesis of polyampholyte containing alkaloid lupinine and its physico-chemical properties / A.A.Kim, D.E.Bayakhmedova, U.N.Musaev // Polymer Science. Seria B. – 1985. - V. 27. - p.47-50.
20. Paesschen, G. Copolymeres ordinaires et copolymeres greffes, structure de polyampholytes et interactions acide-base / G. Paesschen, G.Smets, // Bulletin des societees chimiques belges. – 1955. - V.64. - p.173-188.

21. Kamachi, M. Synthesis of block polymers for desalination membranes. Preparation of block copolymers of 2-vinylpyridine and methacrylic acid or acrylic acid / M.Kamachi, M.Kurihara, J.Stille // *Macromolecules*. – 1972. - V.5. - p.161-167.
22. Kurihara, M. Synthesis of ionic block polymers for desalination membranes / M.Kurihara, M.Kamachi, J. Stille // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1973. - V. 11. - p.587-610.
23. Schulz, C. Some new polyelectrolytes / C.Schulz, M.Schmidt, E.Schwarzenbach, J. Zoller // *Macromolecular Chemistry*. – 1989. - V. 26. - p. 221-231.
24. Patrickios, C.S. Diblock, ABC triblock, and random methacrylic polyampholytes: Synthesis by group transfer polymerization and solution behavior / C.S.Patrickios, W.R.Hertler, N.L.Abbot, T.A.Hatton // *Macromolecules*. – 1994. - V. 27. - p. 930-937.
25. Candau, F. Recent developments in microemulsion copolymerization / F.Candau// *Macromolecular Symposia*. – 1995. - V.92. - p.169-178.
26. Candau, F. Polyampholytes (Properties in aqueous solution) / F.Candau, J.F.Joanny // *Polymeric Materials Encyclopedia*. - 1996. - p. 5476-5488.
27. Salamone, J.C. Novel ampholytic polymers. A new class of ionomer / J.C.Salamone, C.C.Tsai, A.C.Watterson, A.P.Olson // *Polymeric Amine and Ammonium Salts*. - 1980. - p. 105-112.
28. Salamone, J.C. Polymerization of vinylpyridinium salts. Preparation of monomeric salt pairs / J.C.Salamone, A.C.Watterson, T.D.Hsu, C.C.Tsai, M.U.Mahmud // *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. – 1977. - V.15. - p.487-491.
29. Salamone, J.C. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* / J.C.Salamone, W.C.Rice. - New York: Wiley, 1987. - p.514.
30. Yang, J. H., The conformation and dynamics study of amphoteric copolymers, P(sodium-2-methacryloyloxyethanesulfonate-co-2-methacryloyloxyethyltrimethylammonium iodide), using viscometry, 14N, and 2JNa\_NM / J.H.Yang, M.S.Jhon // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1995. - V. 33. - p. 2613-2621.

31. Corpart, J. M. Characterization of high charge density ampholytic copolymers prepared by microemulsion polymerization / J. M. Corpart, F. Candau // *Polymer*. - 1993. - V.34(8). - p.3873-3886.
32. Kujawa, P. Micellar synthesis and properties of hydrophobically associating polyampholytes / P. Kujawa, J. Rosiak, J. Selb, F. Candau // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2001. - V. 202. - p. 1384-1397.
33. Sheng, X. Ampholytic terpolymers of acrylamide with sodium acrylate and (2-methacryloyloxyethyl)trimethylammonium chloride. Synthesis with  $\gamma$ -COO and polymerization kinetics / X. Sheng, M. Ge, Q. Xu, X. Ye, Z. Zhang // *Polymer Journal*. – 1999. - V.31. - p.1243-1246.
34. Hampton, K.W. Styrylmethyl(trimethyl)ammonium methacrylate polyampholyte latexes / K.W. Hampton, W.T. Ford // *Macromolecules*. – 2000. - V.33(20). - p.7292-7999.
35. Mathur, A.M. Methods for synthesis of hydrogel networks: a review / A.M. Mathur, S.K. Moorjani, A.B. Scranton // *Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1996. - V. 36(2). - p. 405-430.
36. Muzzarelli, R.A. N-(carboxymethylidene)chitosans and N(carboxymethyl)chitosans: novel chelating polyampholytes obtained from chitosan glyoxylate / R.A. Muzzarelli, F. Tanfani, M. Emanuelli, S. Mariotti // *Carbohydrate Research*. – 1982. - V.107. - p. 199-214.
37. Neyret, S. The properties of polyampholyte microgel particles prepared by microemulsion polymerization / S. Neyret, B. Vincent // *Polymer*. - 1997. - V.38. - p.6129-6134.
38. Healy, T.W. Coagulation of amphoteric latex colloids: Reversibility and specific ion effects / T.W. Healy, A. Homola, R.O. James // *Faraday Discussions of the Chemical Society*. – 1978. - V.65. - p.156-163.
39. Hampton, K.W. Decarboxylation of 6-Nitrobenzisoazole-3-carboxylate in polyampholyte latexes / K.W. Hampton, W.T. Ford // *Langmuir*. – 2000. - V.16. - p.7373-7376.

40. Kawaguchi, H. Modifications of a polymer latex / H.Kawaguchi, H.Hoshimoto, H.Amagasa, Y. Ohsuka // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 1984. - V.97. - p.465-475.
41. Su, E. Polyampholyte hydrogels formed via electrostatic and hydrophobic interactions / E.Su, O.Okay // *European Polymer Journal*. – 2017. - V.88. - p.191–204.
42. Lassoued, A. Elaboration and characterization of poly(4-vinylpyridine-co-N, N dimethylacrylamide)/poly(styrene-co-methacrylic acid) interpolymers complexes / A.Lassoued, S.Djadoun // *Macromolecular Symposia*. – 2014. - V. 336. - p. 7–16.
43. Li, B. Thermo- and pH-responsive behaviors of aqueous poly(acrylic acid)/poly(4-vinylpyridine) complex material characterized by ATR-FTIR and UV–Vis spectroscopy / B.Li, X.Lu, Y.Ma, Z. Chen // *European Polymer Journal*. – 2014. - V.60. - p.255–261.
44. Stephanie, L. Polyampholyte Hydrogels in Biomedical / L.Stephanie, H.Matthew, T.Bernards // *Applications Gels*. – 2017. - V.3(4). - p. 41.
45. Lowe, A.B. Synthesis and solution properties of zwitterionic polymers / A.B.Lowe, C.L.Mc Cormick // *Chemical Reviews*. – 2002. - V. 102(11). - p. 4177-4189.
46. Xiao, H. Solution properties of a novel ampholytic polyphenylene sulfide / H.Xiao, R.Tao, W.Cui, S.Zhang, R.H.Li // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. - V.127(5). - p.4052–4060.
47. Kathmann, E.E. pH responsive behavior of terpolymers of sodium acrylate, acrylamide, and the zwitterionic monomer 4-(2 -acrylamido-2-methylpropanedimethylammonio) butanoate / E.E.Kathmann, Ch.L. Mc Cormick // *Journal of Polymer Science*. – 1997. - V.35. - p. 211-242.
48. Gao, M. Polyelectrolyte and antipolyelectrolyte effects in swelling of polyampholyte and polyzwitterionic charge balanced and charge offset hydrogels / M.Gao, K.Gawel, B.Torger // *European Polymer Journal*. – 2014. - V. 53. - p. 65-74.
49. Corpart, J.-M. Aqueous Solution Properties of Ampholytic Copolymers Prepared in Microemulsions / J.-M.Corpart, F.Candau // *Macromolecules*. – 1993. - V.26. - p.1333-1343.

50. Wittmer, J. Random and alternating polyampholytes / J.Wittmer, A.Johner, J.F.Joanny // *Europhysics Letters*. – 1993. - V.24(4). - P.263-268.
51. Kantor, Y. Excess charge in polyampholytes / Y.Kantor, M.Kardar // *Europhysics Letters*. – 1994. - V. 27(9). - p.643-648.
52. Kantor, Y. Collapse of randomly self-interacting polymers / Y.Kantor, M.Kardar // *Europhysics Letters*.-1994. - V.28(3). - p.169-174.
53. Baker, J.P. Swelling equilibria for acrylamide-based polyampholyte hydrogels / J.P.Baker, D.R.Stephens, H.W.Blanch, J.M.Prausnitz // *Macromolecules*. – 1992. - V.25. - p.193-199.
54. Annaka, M. Nature multiple phases of polymer gels / M.Annaka, T.Tanaka // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 1992. - p. 355-362.
55. Baker, J.P. Swelling properties of acrylamide-based ampholytic hydrogels: comparison of experiment with theory / J.P.Baker, H.W.Blanch, J.M.Prausnitz // *Polymer*. – 1995. - V. 36. - p.1061-1069.
56. Katayama, S. Swelling behavior of amphoteric gel and the volume phase transition / S.Katayama, A.Myoga, Y. Akahori // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1996. - V. 96. - p.4698-4701.
57. Kudaibergenov, S.E. Synthesis and characterization of polyampholyte gels / S.E. Kudaibergenov // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. – 1996. – V.100. – p.1079-1082.
58. Nisato, G. Swelling, structure, and elasticity of polyampholyte hydrogels / G.Nisato, J.P.Munch, S.J.Candau // *Langmuir*. – 1999. - V.15(12). - p.4236–4244.
59. Khokhlov, A.R. Conformational Transitions in Polymer Gels: Theory and Experiment / A.R.Khokhlov, S.G.Starodubtzev, V.V. Vasilevskaya // *Advances in Polymer Science*. – 1993. -V. 109. - p.49-55.
60. Vasilevskaya, V.V. On the Theory of Charged Polymer Networks / V.V.Vasilevskaya, A.R. Khokhlov // *Mathematical Methods in Polymer Studies*. – 1982. – p.45.
61. Tanaka, T. Phase Transitions in Ionic Gels / T.Tanaka, D.Fillmore, S.-T. Sun, J.Nishio, G.Swislow, A.Shah // *Physical Review Letters*. – 1980. - V.45. - p.1636-1642.

62. Vasilevskaya, V.V. The effect of low-molecular weight salts on the collapse of charged polymeric networks / V.V.Vasilevskaya, A.R.Khokhlov // *Polymer Science U.S.S.R.* - 1986. – V.28(2). - p. 348-353.
63. Khokhlov, A.R. Conformational transitions in polymer gels: Theory and experiment / A.R.Khokhlov, S.G.Starodubtzev, V.V.Vasilevskaya // *Advances in Polymer Science.* – 1993. - p.123–171.
64. Ohmine, I. Salt effects on the phase transition of ionic gels / I.Ohmine, T.Tanaka // *Journal of Chemical Physics.* – 1982. – V. 77. – p. 5725-5729.
65. Al-Muallem, H. Polyzwitterion to polyampholyte transition using pH responsive cycloterpolymers of diallyldimethylammonium chloride, (N,N-diallylammonio)methanecarboxylate and sulfur dioxide / H.Al-Muallem // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2012. - V.125. - p. 1959–1969.
66. Wielema, T.A. Zwitterionic polymers I. Synthesis of a novel series of poly(vinylsulphobetaines). Effect of structure of polymer on solubility in water / T.A.Wielema, J.B.Engberts// *European Polymer Journal.* – 1987. - V.23(12). - p. 947–950.
67. Salamone, J.C. Preparation of inner salt polymers from vinylimidazolium sulphobetaines / J.C.Salamone, W.Volkse, S.C.Israel, A.P.Olson, D.C.Raia // *Polymer.* – 1977. - V. 18(10). - p. 1058–1062.
68. Richbourg, N. R. The swollen polymer network hypothesis: Quantitative models of hydrogel swelling, stiffness, and solute transport / N.R.Richbourg, N.A. Peppas // *Progress in Polymer Science.* – 2020. - p.101-123.
69. Horkay, F. Effect of monovalent–divalent cation exchange on the swelling of polyacrylate hydrogels in physiological salt solutions / F.Horkay, I.Tasaki, P.J.Basser // *Biomacromolecules.* – 2000. - V. 2(1). - p.195–199.
70. Horkay, F. Osmotic swelling of polyacrylate hydrogels in physiological salt solutions / F.Horkay, I.Tasaki, P.J.Basser // *Biomacromolecules.* – 2000. - V.1(1). - p. 84–90.

71. Shukla, N.B. Swelling and dye-adsorption characteristics of an amphoteric superabsorbent polymer / N.B.Shukla, S.Rattan, G.Madras // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2012. – V. 51(46). - p. 14941–14948.

72. Stala, L. A review of polyampholytic ion scavengers for toxic metal ion removal from aqueous systems / L.Stala, J.Ulatowska, I.Polowczyk // *Water Research*. – 2021. - V. 203. – p. 117523.

73. Kudaibergenov, S. E. Behaviors of quenched polyampholytes in solution and gel state / S.E.Kudaibergenov, O.Okay // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2020. – V.32(7). – p.2639-2654.

74. Raghunath, S. Sorption isotherms, kinetic and optimization process of amino acid proline based polymer nanocomposite for the removal of selected textile dyes from industrial wastewater / S.Raghunath, K.Anand, R.M.Gengan, M. K Nayunigari., A.Maity // *Journal of photochemistry and photobiology B: Biology*. – 2016. – V. 165. – p.189-201.

75. Ihlenburg, R.B. Sulfobetaine cryogels for preferential adsorption of methyl orange from mixed dye solutions / R.B.Ihlenburg, A.C.Lehnen, J.Koetz, A.Taubert // *Polymers*. - 2021. – V.13(2). - p. 208.

76. Ho, Y.S. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review / Y.S.Ho, J.Ng, G.McKay // *Separation and Purification Methods*. – 2011. – V. 29(2). – p. 189–232.

77. Herrera-González, A.M. Adsorption of textile dyes present in aqueous solution and wastewater using polyelectrolytes derived from chitosan / A.M. Herrera-González, A.A.Peláez-Cid, M. Caldera-Villalobos // *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*. – 2017. – V.92(7). p. 1488–1495.

78. Ayawei, N. Modelling and interpretation of adsorption isotherms // N.Ayawei, A. N.Ebelegi, D.Wankasi // *Journal of Chemistry*. – 2017. – p. 1–11.

79. Mouton, J. A new water-soluble polycarbobetaine showing high selectivity toward copper. / J.Mouton, M.Turmine, H.Van den Berghe, J.Coudane // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. –V. 283. – p. 1168–1175.

80. Ahmad, R. Sawdust: cost effective scavenger for the removal of chromium(III) ions from aqueous solutions / R.Ahmad // *Water, air, and soil pollution*. – 2005. – V.163(1-4). - p. 169–183.
81. Cui, J. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review / J.Cui, L.Zhang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V.158(2-3). – p. 228–256.
82. Huang, K. Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China / K.Huang, J.Guo, Z.Xu // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V.164. – p. 399-408.
83. Jermakowicz-Bartkowiak, D. Microwave-assisted synthesis of anion-exchange resins for sorption of noble metals: how to boost sorption capacity using a proper reaction environment / D.Jermakowicz-Bartkowiak, P.Cyganowski, J.Kawałko // *Polymer Bulletin*. – 2016. – V. 74(1). – p. 229–244.
84. Stala, L. A review of polyampholytic ion scavengers for toxic metal ion removal from aqueous systems / L.Stala, J.Ulatowska, I.Polowczyk // *Water Research*. - 2021. – V. 203. – p. 117523.
85. Douglas, K.L. Handbook of Sulphuric Acid Manufacturing / K.L. Douglas. - Canada: DKL Engineering, 2005. - 1450 p.
86. Gregor H.P. Metal–polyelectrolyte complexes. I. The polyacrylic acid–copper complex / H.P.Gregor, L.B.Luttinger, E.M.Loeb // *The journal of physical chemistry*. - 1955. – V. 59(1). – p. 34–39.
87. Miyajima, T. On the Complexation of Cd(II) ions with polyacrylic acid / T.Miyajima, M.Mori, Sh. Ishiguro, K.H.Chung, Ch.H. Moon // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1996. – V. 184. – p. 279-288
88. Navarro, R.R. Heavy metal precipitation by polycation-polyanion complex of PEI and its phosphonomethylated derivative / R.R.Navarro, Sh.Wada, K.Tatsumi // *Journal of Hazardous Materials*. - 2005. – V.123(1-3). - p. 203-209.
89. Okesola, B.O. Applying low-molecular weight supramolecular gelators in an environmental setting – self-assembled gels as smart materials for pollutant removal / B.O.Okesola, D.K.Smith // *Chemical Society Reviews*. – 2016. – V.45(15). – p.4226–4251.



90. Zhou, G. A highly efficient polyampholyte hydrogel sorbent based fixed-bed process for heavy metal removal in actual industrial effluent / G.Zhou, J.Luo, Ch.Liu, L.Chu, J.Ma, Y.Tang, Z.Zeng, Sh.Luo // *Water Research*. - 2016. - №89. - C. 151-160.

91. Song, L. Regulating the Golgi apparatus sorting of proteinase A to decrease its excretion in *Saccharomyces cerevisiae* / L.Song, Y.Chen, Q.Guo, S.Huang, X.Guo, D.Xiao // *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. – 2019. – V. 46(5). – p.601-612

92. Chan, W.C. Using a water-insoluble amphoteric starch to simultaneously adsorb heavy metal ions/phenol from solutions / W.C.Chan // *Polymer International*. – 1995. – V.38. – p.319-323

93. Didukh, A.G. Synthesis and characterization of novel hydrophobically modified polybetaines as pour point depressants / A.G.Didukh, R.B.Koizhaiganova, L.A.Bimendina, S.E.Kudaibergenov. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – V.92. – p. 1042–1048.

94. Constantinou, A.P. Regular and inverse polyampholyte hydrogels: a detailed comparison / A.P. Constantinou, M.Elladiou, C.S. Patrickios // *Macromolecules*. – 2016. – V.49. – p.3869–3880.

95. Chopabaeva, N.N. Sorption rules of chromium(VI) ions by wood - based polyampholytes / N.N.Chopabaeva, E.E.Yergozhin, A.I. Nikitina // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2010. – V.44. – p. 619–622.

96. Lehto, J. Separation of chromium with a fibrous ion exchanger / J.Lehto, T.Laurila, H.Leinonen, R.Koivula // *Progress in ion exchange*. - 1997. - p. 372–377.

97. Zagorodni, A.A. Ion exchange materials: properties and applications, 1st edition. separation of tungsten and molybdenum using macroporous resin: competitive adsorption kinetics in binary system / A.A. Zagorodni // *Hydrometallurgy*. – 2007. V.144–145. – p.77–85.

98. Ali, S.A. Simultaneous trapping of Cr(III) and organic dyes by a pH-responsive resin containing zwitterionic aminomethylphosphonate ligands and hydrophobic pendants / S.A. Ali, I.B.Rachman, T.A. Saleh // *Chemical Engineering Journal*.– 2017. - V.330. – p. 663–674.

99. Kudaibergenov, S.E. Polyampholytes: synthesis, characterisation and application / S.E.Kudaibergenov. - New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002. – p. 217.

100. Kudaibergenov, S.E. On complexation of amphoteric co-polymers of styrene and N,Ndimethylaminopropylmonoamide of maleic acid with transition metal ions / S.E.Kudaibergenov, Sh.H.Shayakhmetov, G.M.Zhaimina, E.A.Bekturov, S.R. Rafikov // Doklady Akademii nauk SSSR. - 1983. – V. 273. – p.1161–1163.

101. Kudaibergenov, S.E. Synthesis, solution properties and complexation of new polyampholytes based on vinyl ether of ethanolamine and methacrylic acid / S.E.Kudaibergenov, N.Vozhzhova, A.A.Andrusenko, E.M.Shaikhutdinov, E.A.Bekturov // Izvestia Akademii Nauk Kazakhstan SSR, Seria Khimia. – 1986. – V. 5. – p.4249

102. Mouton, J. A new water-soluble polycarbobetaine showing high selectivity toward copper / J.Mouton, M.Turmine, H.Van den Berghe, J. Coudane // Chemical Engineering Journal. – 2016. – V.283. – p.1168

103. Mouton, J. A water-soluble polycarbobetaine for sustainable copper recovery / J.Mouton, M.Turmine, H.Van den Berghe, J.Coudane // International Journal of Sustainable Development and Planning. – 2016. – V. 11. – p. 192-202

104. Mouton, J. Performances and behavior of a water-soluble and pH-sensitive polycarboxybetaine used for metal ion recovery / J.Mouton, G.M.Kirkelund, Y.Hassen, S.Chastagnol, H.Van den Berghe, J.Coudane, M. Turmine // Materials Today Communications. – 2019. – V.20. – p. 100575

105. Campo Dall' Orto, V. Design, characterization, and environmental applications of hydrogels with metal ion coordination properties / V.Campo Dall' Orto, J. M.Lazaro-Martinez // Emerging Concepts in Analysis and Applications of Hydrogels. – 2016. - p. 101–130

106. Noh, J.G. Synthesis, characterization, and stimuli-sensitive properties of novel polycarbobetaines / J.G.Noh, Y.J.Sung, K.E.Geckeler, S.E.Kudaibergenov // Polymer. – 2005. – V. 46. – p. 2183

107. Kabanov V.A. Polyelectrolyte complexes in solution and in bulk / V.A.Kabanov // Russian Chemical Reviews. – 2005. – V. 74. – p. 3-20

108. Tatykhanova, G. Organosoluble Polyelectrolyte-Surfactant Complexes / G.Tatykhanova, Zh.Sadakbayeva, D.Berillo, I.Galaev, Kh.Abdullin, Zh.Adilov, S. Kudaibergenov // *Macromolecular Symposia*. – 2012. – V. 317–318. – p. 7-17
109. Elsharma, E.M. Gamma radiation induced preparation of polyampholyte nanocomposite polymers for removal of Co(II) / E.M.Elsharma, A.Sh. Saleh, W.Abou-Elmagd, E.Metwally, Th.Siyam // *International journal of biological macromolecules*. – 2019. – V. 136. – p. 1273-1281
110. Moulay, S. Removal of heavy metals by homolytically functionalized / S.Moulay, N.Bensacia // *International Journal of Industrial Chemistry*. – 2016. – V. 7. – p. 369–389
111. Ceylan, D. Phase Transition of Acrylamide-Based Polyampholyte Gels in Water / D. Ceylan, V.Can, O.Okay // *Journal of macromolecular science, Part A*. – 2006. – V. 43(10). – p.1635–1649.
112. Javed, R. Uptake of heavy metal ions from aqueous media by hydrogels and their conversion to nanoparticles for generation of a catalyst system: Twofold application study / R.Javed, L.Shah, M.Sayeda, M.Khana // *RSC Advances*. – 2018. – V.8(27). – p.14787-14797
113. Güçlü G., Removal of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by starch-graft-acrylic acid/ montmorillonite superabsorbent nanocomposite hydrogels / G.Güçlü, E.Al, S.Emik, T.İyim, S. Özgümüş, M. // *Polymer Bulletin*. – 2010. – V.65(4). – p. 333-346
114. Zhao, L. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution onto chitosan entrapped CM-cellulose hydrogels synthesized by irradiation / L.Zhao, H.Mitomo // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – V.110(3). – p.1388-1395
115. Tang, Q. Synthesis of polyacrylate/polyethylene glycol interpenetrating network hydrogel and its sorption of heavy-metal ions / Q. Tang, X.Sun, Q.Li, J.Wu, J.Lin // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2009. – V.10(1). – p. 015002
116. Chauhan, G.S. Use of novel hydrogels based on modified cellulose and methacrylamide for separation of metal ions from water systems / G.S.Chauhan, S.Mahajan // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – V.86(3). –p. 667–671.

117. Han, X. Thermo-/pH-responsive behaviours of base-rich diblock polyampholytes in aqueous solution: experiment and simulation / X.Han, J.Feng, F.Dong, X.Zhang, H.Liu, Y.Hu // *Molecular Physics*. - 2014. - V. 112(15). - p. 2052.
118. An, H. A novel hydrophobically associating polyampholytes of poly(AM/AA/AMQC12): preparation, characterization, and solution properties / H.An, C.Lu, P.Wang, W. Li, Y.Tan, K.Xu, C. Liu // *Polymer Bulletin*. - 2011. - V. 67. - p. 148.
119. English, A.E. Equilibrium swelling properties of polyampholytic hydrogels / A.E.English, S.Mafe, J.Manzanares, X.Yu, A.Yu.Grosberg, T. Tanaka // *Journal of Chemical Physics*. - 1996. – V.104. - p. 8713-8720.
120. Kantor, Y. Statistical mechanics of polyampholytes / Y.Kantor, M.Kardar, H.Li // *Physical Review Journals*. – 1994. – V. 49. – p.1383.
121. Swift, T. The pH-responsive behavior of poly(acrylic acid) in aqueous solution is dependent on molar mass / T.Swift, L.Swanson, M.Geoghegan, S.Rimmer // *Soft Matter*. – 2016. – V.12(9). – p. 2542–2549.
122. Schrodinger [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.schrodinger.com/products/epik>. – Заглавие с экрана.– (Дата обращения: 25.04.2021).
123. Harder, E. OPLS3: A force field providing broad coverage of drug-like small molecules and proteins / E.Harder, W.Damm, J.Maple, C.Wu, M.Reboul, J.Y.Xiang, R.A.Friesner // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2015. – V. 12(1). – p. 281–296.
124. Korth, M. Third-generation hydrogen-bonding corrections for semiempirical qm methods and force fields / M. Korth // *Journal of Chemical Theory and Computation*. - 2010. – V. 6(12). – p.3808–3816.