

На правах рукописи



Пошвина Татьяна Александровна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА
ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург - 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Научный руководитель

доктор технических наук, доцент
Липин Вадим Аполлонович

Официальные оппоненты:

Черемисина Ольга Владимировна,
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский
горный университет», заведующий
кафедрой Общей и физической химии

Сивцов Евгений Викторович, доктор
химических наук, доцент, федеральное
государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский
государственный технологический
институт (технический университет)»,
профессор кафедры физической химии

Ведущая организация:

НИЦ «Курчатовский институт»
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки **Институт
высокомолекулярных соединений
Российской академии наук (ИВС РАН)**


Защита состоится 13 марта 2024 года в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.198.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, <http://www.iscras.ru>

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, ученому секретарю диссертационного совета 24.1.198.01 Я.П. Бирюкову, e-mail: dissovet@iscras.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

 Я.П. Бирюков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 полиамфолитные гидрогели получают на основе акриловой кислоты и/или акриламида и азотсодержащих органических соединений с использованием инициатора и сшивающего агента. В литературе имеются работы, в которых были исследованы физико-химические свойства полиамфолитов, в том числе влияние рН и ионной силы водного раствора, а также их способность образовывать координационные комплексы с ионами двухвалентных металлов. Большинство этих исследований посвящены сбалансированным полиамфолитам, в которых содержится одинаковое количество кислотных и основных групп. Однако в литературе недостаточно данных касательно свойств несбалансированных полиамфолитов. Также 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 данной 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 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. Провести исследований физико-химических характеристик полиамфолитных гидрогелей, в частности изучение влияния pH и ионного состава среды на равновесное набухания полиамфолитных гидрогелей.

3. Исследовать сорбционную способность гидрогелей по отношению к красителями различной природы (индигокармину и пиразолоновому желтому) и изучение образования комплексного соединения полученных гидрогелей с Cu^{2+} .

4. Определить механизма взаимодействия полиамфолитных гидрогелей с красителями и Cu^{2+} по данным равновесной сорбции, ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа и компьютерного моделирования методом молекулярной динамики.

5. Провести сравнительного анализа 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 pH и ионного состава среды на равновесное набухание полиамфолитных гидрогелей на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов.

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

Теоретическая и практическая значимость работы

Предложены теоретические аспекты получения, а также прогнозирования и 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 высокого содержания сильных низкомолекулярных электролитов и при изменении pH рабочей среды ввиду отсутствия чувствительности к pH 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 pH 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°С (Санкт-Петербург, Россия). Компьютерное моделирование процессов взаимодействия красителей и 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 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 работы; 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 pH и ионной силы на их физико-химические свойства, а также определена их сорбционная способность по отношению к красителям различной природы и Cu^{2+} и предложен механизм их взаимодействия. Автор принимал непосредственное участие в обработке и обосновании полученных в ходе исследования результатов и подготовке всех публикаций.

Структура и объем диссертации

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 проведённого 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».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, научная новизна работы, сформулированы цели и задачи диссертации и показана практическая значимость.

В главах 1-2 приведен обзор литературы, посвященный свойствам слабо и сильно заряженных полиамфолитных гидрогелей, способам их синтеза, взаимодействию с окрашенными примесями, образованию комплексов и металлами переходной валентности и применению полиамфолитных гидрогелей в различных областях промышленности.

В главе 3 описан синтез и методы исследования полиамфолитных гидрогелей. Полимеры получены путем смешения гидролизованного полиакриламида (степень замещения 60%) и алифатических диаминов (этилендиамин (ЭДА), 1,3-диаминопропан (ПДА) и 1,4-диаминобутан (БДА)) в массовом соотношении 1:0,1 соответственно. Строение полученных гидрогелей подтверждено методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2201. Параметры полимерной сетки, а также свободная энергия взаимодействия гидрогелей с растворителем были рассчитаны с использованием теории Флори-Ренера. Влияние pH и ионного состава на равновесное набухание гидрогелей исследовано потенциометрическим и гравиметрическим методами. Сорбционная способность по отношению к красителям различной природы изучена с помощью равновесной сорбции, при различных значениях pH и методом молекулярной динамики с помощью компьютерного моделирования. Компьютерное моделирование взаимодействия макромолекул полиамфолитного гидрогеля с анионами красителей было проведено методом молекулярной динамики с использованием программы MacroModel. Комплексообразующая способность с Cu^{2+} изучена с использованием данных равновесной сорбции, методами ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2201, элементного анализа на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 7000 DV., а также с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики с использованием программы MacroModel.

В главе 4 приведены результаты качественного анализа строения полученных полиамфолитных гидрогелей и экспериментальных исследований влияния рН и ионного состава водного раствора на равновесное набухание гидрогелей.

Методом ИК-спектроскопии было установлено строение полученных полиамфолитных гидрогелей и доказано замещение гидроксильных групп гидролизованного полиакриламида на аминные алифатических диаминов.

Результаты исследования влияния рН водного раствора на поведение полученных гидрогелей ЭДА, ПДА, БДА (рис. 3) показали, что степень набухания ПГБДА меньше, по сравнению с остальными полимерами. Вероятнее всего, связано с незначительным сжатием полимерной сетки из-за увеличения длины углеводородной цепи в гидрофобной части диаминна и уменьшением rK_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 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 1).

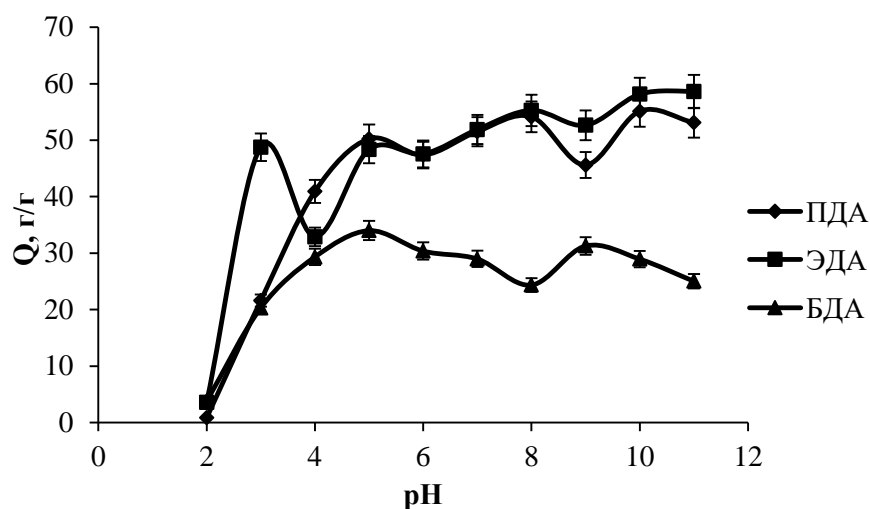


Рисунок 1 – Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей от рН водного раствора

Исследовано влияние ионной силы водного раствора NaCl на набухание полиамфолитных гидрогелей (рисунок 2). 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. При этом в области значений ионной силы 0,1-0,5 моль/л полиамфолитные гидрогели достигают равновесного набухания, проявляя тем самым полиэлектролитное поведение. Наблюдается линейное уменьшение равновесной степени набухания с увеличением основности алифатических диаминов.

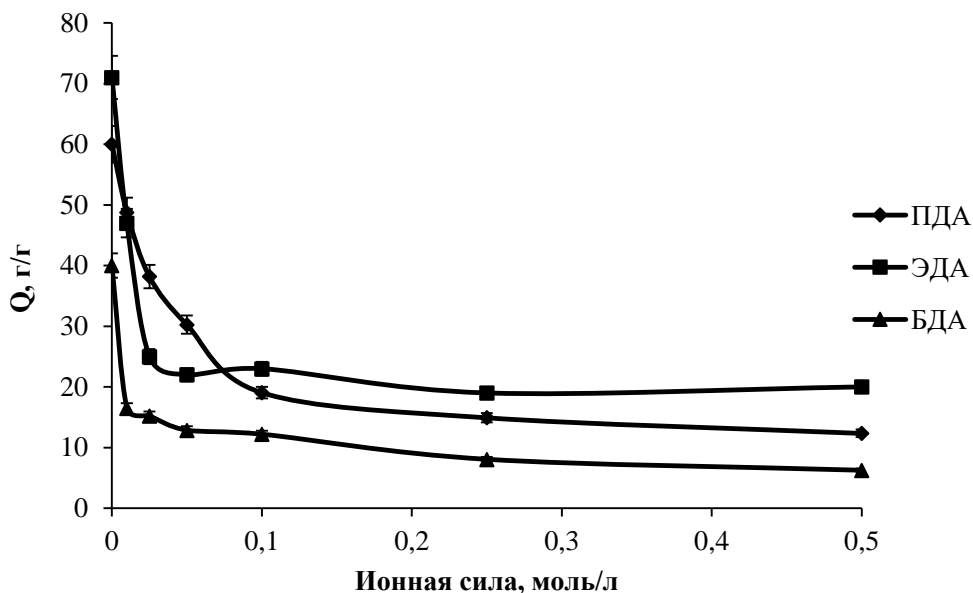


Рисунок 2 – Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей от ионной силы водного раствора NaCl

В работе рассмотрено влияние различных катионов металлов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) на равновесную степень набухания полиамфолитных гидрогелей. Для синтезированных полиамфолитных гидрогелей установлено влияние различных катионов на степень набухания:

- 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 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

Уменьшение равновесной степени набухания в рассматриваемом ряду катионов связано с изменением степени конденсации противоионов низкомолекулярных электролитов с группами полиамфолитных гидрогелей.

Установлено, что при изменении значений pH в присутствии NaCl незначительно снижается степень набухания гидрогеля на основе ЭДА (рисунок 3). В случае гидрогелей на основе ПДА и БДА степень набухания снижается практически в 2 раза, по сравнению с бессолевым водным раствором. Такое влияние можно объяснить увеличением основности

в рассматриваемом гомологическом ряду диаминов, что приводит к большему взаимодействию противоположно заряженных групп электролита и гидрогелей. Количественное преобладание карбоксильных групп в структуре полиамфолитных гидрогелей обуславливает отсутствие «антиполиэлектролитного» эффекта, характерного для сбалансированных полиамфолитов в присутствии низкомолекулярных электролитов, а также отсутствие изменений в степени набухания в области $pH=4-11$.

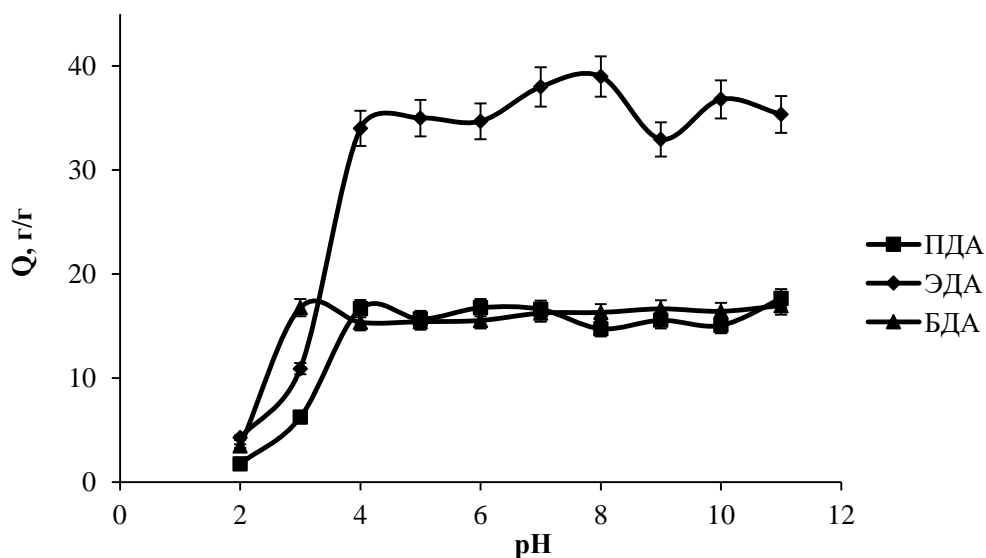


Рисунок 3 – Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей от pH 0,01N водного раствора NaCl

В главе 5 приведены результаты исследования сорбционной способности полученных полиамфолитных гидрогелей по отношению к красителям различной природы (индигокармин и пиразолоновый желтый).

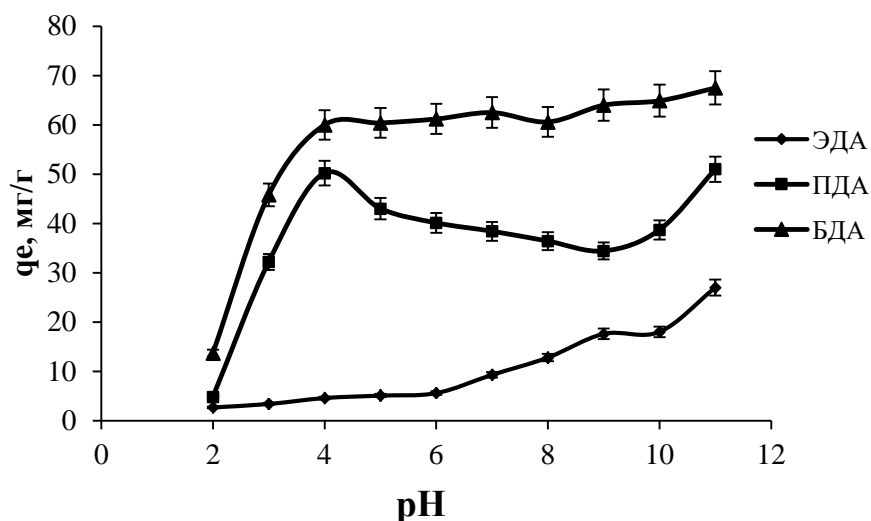


Рисунок 4 – Зависимость сорбционной ёмкости от рН водного раствора индигокармина

Сорбция сухими гелями обусловлена процессом набухания, в результате которого внутрь полимерной сетки проникают молекулы не только красителя, но и воды. Уменьшение степени протонирования аминогрупп гидрогелей приводит к повышению сорбционной емкости в диапазоне рН=4-11 (рисунок 4-5). Увеличение поляризационного эффекта между молекулами индигокармина и ионизирующими группами гидрогеля на основе БДА приводит к увеличению его сорбционной способности.

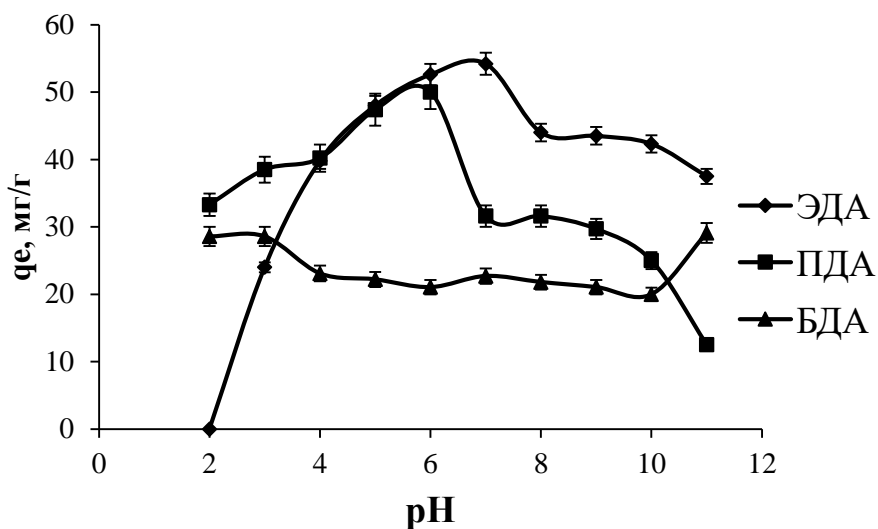


Рисунок 5 – Зависимость сорбционной емкости полиамфолитных гидрогелей от рН водного раствора пиразолонового желтого

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. При сравнении полученных зависимостей сорбции красителей в широком диапазоне pH было установлено, что гидрогели на основе ПДА и БДА обладают большим сродством к индигокармину, а на основе ЭДА – к пиразолоновому желтому.

Данные равновесной сорбции были обработаны с помощью изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича и Темкина. Рассчитанные параметры сорбции приведены в таблице 1.

Сорбция индигокармина хорошо описывается моделью Ленгмюра ($R^2 > 0,83$), в то время как сорбция пиразолонового желтого – моделью Дубинина-Радушкевича ($R^2 > 0,98$). 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 (E) 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 благоприятную сорбцию.

Таблица 1 – Параметры изотерм сорбции красителей полиамфолитными гидрогелями

Полиамфолитный гидрогель	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	1/n	R^2
Индигокармин						
ЭДА	0,43	0,04	0,83	0,35	0,90	0,65
ПДА	1,07	0,02	0,99	0,79	0,93	0,98
БДА	0,08	0,20	0,96	1,13	1,59	0,76
Пиразолоновый желтый						
ЭДА	0,09	0,18	0,93	1,11	0,89	0,98
ПДА	0,08	0,19	0,92	1,23	0,90	0,94
БДА	0,07	0,23	0,90	1,52	0,66	0,97
Полиамфолитный гидрогель	Модель Дубинина-Радушкевича			Модель Темкина		
	K_{DR} , моль ² /кДж ²	E, кДж/моль	R^2	B, Дж/моль	A _T , л/г	R^2
Индигокармин						
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
Пиразолоновый желтый						
ЭДА	$-9 \cdot 10^{-8}$	2,36	0,982	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

В главе 6 приведены результаты моделирования взаимодействия красителей с полиамфолитными гидрогелями методом молекулярной динамики. Компьютерное моделирование показало, что анионы пиразолонового жёлтого способны образовывать водородные связи с полиамфолитным гидрогелем ЭДА. В образовании водородных связей участвуют сульфоновые и карбонильные группы аниона индигокармина, сульфоновые и карбоксильная группы аниона пиразолонового жёлтого, аммонийные, амидные и карбоксильные группы гидролизованного полиакриламида.

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

В главе 7 приведены результаты исследования способности полиамфолитных гидрогелей образовывать координационные комплексы с Cu^{2+} . 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. Образующиеся комплексные соединения сильно гидрофобизируются и не растворяются в воде, этаноле, этилцетате, диметилсульфоксиде и диметилформамиде. По данным ИК-спектроскопии было установлено, что в присоединении Cu^{2+} участвуют карбоксильные группы полиамфолитных гидрогелей.

Данные равновесной сорбции были обработаны с помощью моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича (таблица 2).

Таблица 2 – Параметры изотерм сорбции Cu^{2+} полиамфолитными гидрогелями

Полиамфолитный гидрогель на основе	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 на основе	Модель Дубинина-Радушкевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж ²	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	0,91
БДА	$-7 \cdot 10^{-8}$	2,63	0,94	164,74	1,01	0,99

Экспериментальные данные о равновесной сорбции достоверно описываются моделью Ленгмюра ($R^2 > 0,99$), то есть наибольший вклад в сорбцию катиона меди вносит только одна функциональная группа. Можно предположить, что в присоединении меди

участвует в основном карбоксильная группа, за счет образования соли. Рассчитанные значения R_L показывают, что система стремится к необратимому состоянию, что подтверждает нерастворимость полученного комплекса в таких растворителях, как этанол, диметилформамид, диметилсульфоксид, бензол, ацетон.

Рассчитанные значения кажущейся энергии сорбции E показывают, что сорбция меди полиамфолитными гидрогелями является физической. Однако следует учитывать химическое взаимодействие карбоксильных групп с катионом меди. Модель Дубинина-Радускевича 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 карбоксильными и аминогруппами.

Проведенный термогравиметрический анализ показал, что разложение полученных комплексов с Cu^{2+} происходит трехступенчато, за исключением комплекса с гидрогелем ЭДА. На основании полученных данных были рассчитаны численные значения энергии активации E_a . Из таблицы 3 следует, что E_a уменьшается в случае ПДА и БДА с 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 4 – Численные значения энергии активации полиамфолит-металлических комплексов

№ 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

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 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^{2+} » происходит по механизму ионного обмена с образованием соли $-\text{COOCu}$. 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, Scopus и Web of Science:

1. Липин, В.А. Взаимодействие полиамфолитных гидрогелей на основе частично гидролизованного полиакриламида с двухвалентными металлами / В.А.Липин, **Т.А.Пошвина**, Ю.А.Петрова // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – Т. 72. – № 6. – С. 1299-1306.
2. Липин, В.А. Полиамфолит-металлические комплексы для каталитических процессов / В.А.Липин, **Т.А.Пошвина**, К.А.Федорова, А.Ф.Фадин, Н.В.Мальцева, Т.А.Вишневская // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2023. – Т. 65. – № 3. – С. 230-240.
3. Липин, В.А. Сорбция ионов тяжелых металлов полиамфолитными гидрогелями / В.А.Липин, **Т.А. Пошвина**, Ю.А.Петрова // Пластические массы. – 2022. – № 7-8. – С. 33-36.
4. Липин, В.А. Физико-химические свойства полиамфолитов на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов и их комплексов с Cu(II) / В.А.Липин, **Т.А.Пошвина**, К.А.Федорова, А.Ф.Фадин // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2022. – Т. 12. – № 6. – С. 38-43.
5. Липин, В.А. Кинетика и равновесная сорбция катиона Cu^{2+} полиамфолитными гидрогелями на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов / В.А.Липин, А.Н.Евдокимов, **Т.А.Суставова (Пошвина)**, Ю.А.Петрова // Журнал физической химии. – 2022. – N 3. – с. 438-431.
6. Липин, В.А.. Сорбция анионных красителей полиамфолитными гидрогелями на основе гидролизованного полиакриламида, модифицированного алифатическими диаминами / В.А.Липин, А.Н.Евдокимов, В.Г.Алексеев, **Т.А.Суставова (Пошвина)** // Журнал физической химии. – 2022. – N 2. – с.266-269.
7. Липин, В.А. Синтез полимера амфотерного типа на основе полиакриловой кислоты и этилендиамина / В.А.Липин, **Т.А.Суставова (Пошвина)**, Т.Е.Горкина // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2020. – N 52(78). – С. 36-40.
8. Липин, В.А. Получение и свойства полиамфолитного гидрогеля на основе полиакриламида и этилендиамина / В.А.Липин, **Т.А.Суставова (Пошвина)**, Ю.А.Петрова, И.С. Баржеева // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2020. – N 52(78). – С. 41-45.
9. Липин, В.А. Синтетические полиамфолитные гидрогели на основе различных алифатических диаминов для удаления красителей из водных растворов / В.А.Липин, А.Н.Евдокимов, **Т.А.Суставова (Пошвина)**, Ю.А.Петрова // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2020. – N 4(42). – С. 149-158.

10. Lipin, V.A. New Polyampholytes and their Capacity to Form Complexes with Amphoteric Surfactants / V.A.Lipin, **T.A. Sustavova (Poshvina)**, T.E.Gorkina // Fibre Chemistry. – 2021. – N. 2(53). – P. 73-75.

11. Lipin, V.A. Polyampholyte Hydrogels Based on Aliphatic Diamines / V.A.Lipin., **T.A.Sustavova (Poshvina)**, Yu.A.Petrova // Fibre Chemistry. – 2021. – N. 1(53). – P. 11-14.

Патенты:

1. Пат. 2714670 Рос. Федерация МПК C08F 8/32, 265/02 Способ получения полиамфолита / В.А.Липин, **T.A.Суставова (Пошвина)**, А.Н. Евдокимов, Т.Е. Горкина. - № 2019121309, заявл. 04.07.2019, опубл. 19.02.2020

2. Пат. 2765637 Рос. Федерация МПК C08F 8/32, C08L 20/56, 101/14, C08J 3/075, B01J 20/30 Способ получения полиамфолитного гидрогеля / В.А. Липин, **T.A. Суставова (Пошвина)**, А.Н. Евдокимов, Ю.А. Петрова, И.С. Баржеева. - № 2021106953, заявл. 17.03.2020, опубл. 01.02.2022

Материалы конференций и тезисы докладов:

1. Эрнандес Гарсиа, Д.Д. Полиамфолиты как сорбенты красителей / Г.Д.Эрнандес, Ю.А.Петрова, В.А. Липин, **T.A.Пошвина** // В книге: НЕДЕЛЯ НАУКИ-2023. Сборник тезисов XIII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) в рамках мероприятий 2023 года по проведению в Российской Федерации Десятилетия науки и технологий. Санкт-Петербург. - 2023. - С. 249.

2. Горкина, Т.Е. Влияние этилового спирта на конформацию полиамфолита на основе полиакриловой кислоты и этилендиамина / Т.Е.Горкина, В.А.Липин, **T.A.Пошвина**, Д.Д.Эрнандес Гарсиа // Ломоносов-2023. Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. - 2023. - С. 129.

3. Фадин, А.Ф. Каталитические свойства полиамфолит-металлических комплексов / А.Ф.Фадин, В.А.Липин, К.А.Федорова, **T.A.Пошвина**, Т.А.Вишневская, Н.В.Мальцева // Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности». Санкт-Петербург. - 2023. - С. 129-131.

4. Горкина, Т.Е. Изменение конформационного состояния полиамфолита на основе полиакриловой кислоты и этилендиамина под влиянием этилового спирта / Т.Е.Горкина, В.А.Липин, **T.A.Пошвина**, Д.Д.Эрнандес Гарсиа // Тезисы докладов XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В. Ф. Барковского «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». - 2023. - С. 32.

5. Петрова, Ю.А. Сорбционная способность полиамфолитных гидрогелей по

отношению к красителям различной природы / Ю.А.Петрова, Д.Д.Эрнандес Гарсиа, В.А.Липин, **Т.А.Пошвина** // Тезисы докладов XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В. Ф. Барковского «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». - 2023. - С. 64.

6. Федорова, К.А. Полиамфолит-металлические комплексы: перспектива для каталитических процессов / К.А.Федорова, Д.С.Охтин, **Т.А.Пошвина**, В.А.Липин, Н.В.Мальцева // Сборник тезисов XII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) Неделя науки-2022. - 2022. - С. 160.

7. Петрова, Ю.А. Комплексообразующая способность полиамфолитных гидрогелей с ионами тяжелых металлов / Ю.А.Петрова, **Т.А.Пошвина**, В.А.Липин // Материалы XVIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». - 2022. - С. 268.

8. Федорова, К.А. Свойства полиамфолитов, основанных на полиакриловой кислоте и алифатических диаминах, и полиамфолит- Cu^{2+} комплексов / К.А.Федорова, А.Ф.Фадин, В.А.Липин, **Т.А.Пошвина** // Материалы XVIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». - 2022. - С. 356.

9. Петрова, Ю.А. Сорбция ионов тяжелых металлов полиамфолитными гидрогелями / Ю.А.Петрова, **Т.А.Пошвина**, В.А.Липин // Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А. А. Тагер «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». - 2022. - С. 63.

10. Пасичник Д.Н. Комплексообразующая способность полиамфолитных гидрогелей на основе алифатических диаминов / Д.Н.Пасичник, Ю.А.Петрова, **Т.А.Сустава (Пошвина)**, В.А.Липин // Сборник материалов X Межвузовской конференции-конкурса (с международным участием) научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина «Физическая химия - основа новых технологий и материалов». - 2021. - С. 129-131.

11. Федорова, К.А. Комплексообразующая способность полиамфолитов с двухвалентными металлами / К.А.Федорова, **Т.А.Сустава (Пошвина)**, В.А.Липин, Т.Е.Горкина // Материалы II Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности». – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021.

– С.135-137.

12. Липин, В.А. Удаление красителей и тяжелых металлов из водных растворов полиамфолитными гидрогелями / В.А.Липин, **Т.А.Суставова (Пошвина)** // Материалы XVII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». – Нальчик.: КБГУ им. Х.М. Бербекова, 2021. – С.138.

13. Кирилюк, Т.А. Влияние состава полиамфолитных гидрогелей на их поведение в водно-солевых растворах / Т.А.Кирилюк, Ю.А.Петрова, **Т.А.Суставова (Пошвина)**, В.А.Липин // Материалы II Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности». – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. – С.66-69.

14. Федорова, К.А. Образование полимер - металлического комплекса с полиамфолитами на основе алифатических диаминов / К.А.Федорова, Т.Е.Горкина, **Т.А.Суставова (Пошвина)**, В.А.Липин // Сборник материалов VI Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной 310-летию со дня рождения М.В. Ломоносова «Химия и химическое образование XXI века». СПб.: РГПУ им. А.И. Герцена, 2021. – С.89.

15. **Суставова (Пошвина), Т.А.** Свойства полиамфолитных гидрогелей на основе гидролизованного полиакриламида / **Т.А.Суставова (Пошвина)** // Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции молодых учёных в рамках Каргинских чтений «Физика, химия и новые технологии». Тверь: ТвГУ, 2020. – С.119.

16. Петрова, Ю.А. Полиамфолитные гидрогели для удаления примесей / Ю.А.Петрова, И.С.Баржеева, **Т.А.Суставова (Пошвина)**, В.А.Липин // Тезисы докладов VI Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых «Тезисы докладов VI Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых». СПб.: СПбГИКиТ, 2020. – С.16-17.

17. **Суставова (Пошвина), Т.А.** Синтез и исследования основных свойств полиамфолитных гидрогелей / **Т.А.Суставова (Пошвина)**, В.А.Липин // Сборник тезисов Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ "Полимеры-2020"». Мск.: ООО «МЕСОЛ», 2020. С.340.

18. Кокушкин, Д.М. Полиамфолитные гидрогели на основе слабой кислоты/сильного основания для удаления окрашенных примесей / Д.М.Кокушкин, Ю.А.Петрова, И.С.Баржеева, **Т.А.Суставова (Пошвина)**, В.А.Липин // IX Межвузовская конференция-конкурс (с международным участием) научных работ студентов имени

члена-корреспондента АН СССР А.А. Яковкина. СПб. СПбГТИ (ТУ), 2020. – С. 31-33.

19. Петрова, Ю.А. Опреснение морской воды полиамфолитными гидрогелями / Ю.А.Петрова, **Т.А.Сустава (Пошвина)**, В.А.Липин // IX Межвузовская конференция-конкурс (с международным участием) научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР А.А. Яковкина. СПб. СПбГТИ (ТУ), 2020. – С. 46-48.

20. Федорова, К.А. Сравнительный анализ полиамфолитов на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов / К.А.Федорова, Т.Е.Горкина, **Т.А.Сустава (Пошвина)**, В.А.Липин // IX Межвузовская конференция-конкурс (с международным участием) научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР А.А. Яковкина. СПб. СПбГТИ (ТУ), 2020. – С. 171-172.

21. Баржеева, И.С. Сорбционные свойства полиамфолитного гидрогеля / И.С.Баржеева, Ю.А.Петрова, **Т.А.Сустава (Пошвина)**, В.А.Липин // Сборник тезисов IX научно-технической конференции 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). - СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2019. - С. 106.

22. Петрова, Ю.А. Влияние рН среды на процесс набухания полиамфолитного гидрогеля / Ю.А.Петрова, И.С.Баржеева, **Т.А.Сустава (Пошвина)**, В.А.Липин // Химия и химическое образование XXI века: сборник материалов V Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов. - СПб.: РГПУ им. А.И. Герцена, 2019. - С. 66.