

УДК 541.64:541.18

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МАТРИЦ НА АДСОРБЦИЮ ИОНОВ Cu^{2+}

© 2024 г. С. Г. Лаишевкина, О. Д. Якобсон, Е. М. Иванькова, Б. М. Шабсельс,
Н. Н. Шевченко*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
Большой пр. В.О., 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия

*e-mail: natali.shevchenko29@gmail.com

Поступила в редакцию 05.10.2023 г.

После доработки 27.10.2023 г.

Принята к публикации 27.10.2023 г.

Методом обратной суспензионной сополимеризации пара-стиролсульфоната с N, N'-метилен-бис-акриламидом, а также методом криотропного гелеобразования сульфосодержащих акрилатов (3-сульфопропилметакрилат, сульфобетаин метакрилат) получены пористые гидрофильные полиэлектролитные матрицы. Показано, что для полученных полиэлектролитов концентрация сульфонатных групп составляет от 2 до 3 ммоль/г. Морфология, структура поверхностного слоя полиэлектролитных матриц изучены методом растровой электронной микроскопии и ИК-спектроскопии, удельная поверхность и распределение пор по размерам — методом БЭТ. Адсорбцию ионов Cu^{2+} исследовали спектрофотометрическим методом. Найдено, что максимальная сорбционная емкость характерна только для полиэлектролитных матриц, содержащих ароматические сульфонатные группы.

Ключевые слова: полиэлектролиты, полисульфонаты, сорбция, ионы меди.

DOI: 10.31857/S0023291224010092

ВВЕДЕНИЕ

Полиэлектролиты (ПЭ) занимают особое место среди огромного многообразия высокомолекулярных соединений [1–3]. Варьирование плотности заряда (концентрации ионогенных групп, их природы и т.д.) позволяет исследователям применять ПЭ в различных областях: материаловедении [4], коллоидной химии [5], биофизике [6, 7]. Одними из интереснейших свойств ПЭ являются их комплексобразующие и сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов, что позволяет рассматривать ПЭ в качестве перспективных материалов при разработке эффективных адсорбентов или компонентов мембран для высокоселективной очистки сточных вод [8, 9]. Адсорбция может быть инициирована электростатическими и координационными взаимодействиями, а также образованием водородных связей. Электростатические взаимодействия определяют связывание ПЭ с противоположно заряженными частицами, координационные — адсорбцию на поверхности ПЭ металлов.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию процесса синтеза полиэлектролитов, в настоящее время представляет интерес

получение полимеров с улучшенными свойствами, обусловленными целями их практического использования для решения конкретных задач. Катионные ПЭ находят широкое применение в качестве флокулянтов для очистки природных и сточных вод, концентрирования дисперсий и обезвоживания осадков в различных отраслях промышленности. Высокой флокулирующей активностью обладают полимеры и сополимеры на основе 1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата, что обеспечивает возможность использования таких флокулянтов в процессах разделения дисперсий и очистки воды [10]. Полиэтиленмин и полиаллиламин также являются одними из наиболее широко используемых и доступных полиаминов, которые применяются для удаления красителей и ионов металлов [11–15] и других загрязнителей природных и сточных вод. Кроме того, полиэлектролитные комплексы на основе полиаллиламина и графена также зарекомендовали себя как эффективные метаматериалы для детектирования ионов тяжелых металлов [16, 17]. Анионные полиэлектролиты нашли свое применение при разработке метаматериалов для разработки мембран, особенно в области наночистот [18]. Известно, что доступные

в настоящее время мембраны для нанофильтрации не способны связывать многовалентные ионы, главным образом из-за диэлектрического эффекта. В этой связи исследователи предпринимают попытки получить мембраны для нанофильтрации с применением технологии послойного нанесения (layer-by-layer) полианионного и поликатионного полиэлектролитов. В свою очередь, модифицированные полисульфоны широко используются в качестве основных полимеров для ультрафильтрации и разделения газов из-за их превосходной технологичности и механической прочности [19–21].

Методы очистки воды от ионов тяжелых металлов на основе наноматериалов привлекли особое внимание в последние десятилетия из-за их высокого соотношения поверхности к объему [22]. Низкоразмерные структуры, такие как наноуглеродные соединения, оксиды металлов и наноглины, чаще всего используются для очистки, дезинфекции и удаления солей различных металлов из воды [23]. Все эти наноструктуры обладают высокой реакционной способностью и большой площадью поверхности, многие из них широко распространены в природе или могут быть получены при использовании недорогих синтетических процессов. Кроме того, для очистки сточных вод используются микросферы с иерархической структурой [24–26]. Однако отсутствие информации о токсичности и влиянии поровой структуры полиэлектролитных микросфер на процессы сорбции ионов тяжелых металлов препятствует их использованию на практике.

В связи с этим мы изучили полиэлектролитные микросферы и пористые криогели на основе полисульфонатов различной природы в качестве перспективных сорбентов для удаления ионов меди. В работе прослежено влияние типа сульфонатных групп (ароматические или алифатические), а также степени сшивки и пористости полиэлектролитных матриц (микросферы на основе полистиролсульфоната натрия (ПССК), криогели на основе полисульфопропилметакрилата калия (ПСПМ) и поли(сульфобетаин метакрилата) (ПСБМА)) на процесс адсорбции ионов Cu^{2+} . Структуру полиэлектролитных микросфер и криогелей исследовали методом ИК-спектроскопии, оптической и растровой электронной микроскопии, методом БЭТ. Показано, что полученные пористые полиэлектролитные микросферы и криогели обладают развитой удельной поверхностью, при этом максимальная пористость наблюдается для криогелей на основе ПСБМА. Однако максимальная степень адсорбции ионов Cu^{2+} наблюдается для полиэлектролитных микросфер, содержащих ароматические сульфонатные группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы: натриевая соль стиролсульфокислоты (ССт- Na , “Sigma Aldrich”, Германия), калиевая

соль 3-сульфопропилметакрилата (СПМ-К, “Sigma Aldrich”, Германия), сульфобетаин метакрилат (СБМА, “Sigma Aldrich”, Германия), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА, “Sigma Aldrich”, Германия), винилацетат (ВА, “Sigma Aldrich”, Германия), N, N'-метилен-бис-акриламид (МБА, “Sigma Aldrich”, Германия), персульфат калия (ЗАО “Вектон”, Россия), N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭД, “Sigma Aldrich”, Германия). Винилацетат очищали двукратной перегонкой при температуре 72°C. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ очищали двукратной перекристаллизацией из воды с последующей сушкой при 20°C в темноте на воздухе. ГЭМА перед использованием выдерживали над прокаленными при 400°C молекулярными ситами. Остальные исходные реактивы использовали без дополнительной очистки. Эмульгаторы: полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат (Tween 80, “Ferak”, Германия), сорбитан моноолеат (Span 80, “Sigma Aldrich”, Германия) использовали без дополнительной очистки. Растворители: бидистиллированная вода, циклогексан (ЗАО “Вектон”, Россия) использовали без дополнительной очистки. NaOH (“Sigma Aldrich”, Германия), HCl (ЗАО “Вектон”, Россия), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (“Sigma Aldrich”, Германия) использовали без дополнительной очистки. Детонационные наноалмазы (НА) (ФГИП СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия) использовали без дополнительной очистки.

Синтез полиэлектролитных микросфер на основе полистиролсульфоната

Синтез осуществляли в колбе объемом 100 мл, снабженной обратным холодильником и мешалкой. Для синтеза предварительно готовили раствор эмульгаторов в циклогексане (0.7 г, 5 мас.%, массовое соотношение Span 80: Tween 80 составило 40:60). Раствор циклогексана помещали в колбу и нагревали до 90°C в течение 30 мин при перемешивании (500 об./мин). Раствор мономеров, содержащий ССт- Na (0.6 г), МБА (0.24 г), инициатор (ТМЭД – 75 мкл, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.025 г) добавляли в колбу через шприц. Реакцию проводили в течение 45 мин, после чего смесь охлаждали и удаляли циклогексан путем декантирования. Остаточный циклогексан удаляли при помощи роторного испарителя (Heidolph Laborota 4011, Германия) при температуре 50°C и пониженном давлении. После этого образовавшиеся частицы диспергировали в бидистиллированной воде, высушивали под вакуумом и использовали для дальнейших исследований.

Синтез криогелей на основе 3-сульфопропилметакрилата и сульфобетаин метакрилата

Навеску 0.074 г (0.3 ммоль) СПМ (или 0.084 г (0.3 ммоль) СБМА) растворяли в 1 мл воды, после

чего прибавляли 38 мкл (0.3 ммоль) ГЭМА (или 28 мкл (0.3 ммоль) ВА), 0.001 г (0.6 мкмоль) МБА и иницирующую систему (100 мкл персульфата калия (концентрация 13.6 мг/мл, 5 мкмоль) и 2 мкл (0.013 ммоль) ТМЭД). Реакцию проводили в течение 24 ч при постоянной температуре -18°C . После полимеризации криогели размораживали при комнатной температуре и оставляли в воде на 48 ч для удаления непрореагировавших мономеров и установления равновесного состояния. Полноту удаления непрореагировавших мономеров определяли по измерению значений электропроводности надосадочной жидкости с использованием кондуктометра SevenMulti (Metler Toledo, Швейцария). Замену бидистиллированной воды проводили от 5 до 7 раз. Электропроводность надосадочной жидкости измеряли после установления равновесия в течение как минимум 2 ч. Образцы криогеля считались отмытыми от продуктов реакции и непрореагировавших мономеров, если значения электропроводности надосадочной жидкости не превышали значения электропроводности чистой бидистиллированной воды больше, чем на 10%.

Синтез криогеля на основе сополимера СПМ и ГЭМА в присутствии детонационных наноалмазов проводили по вышеописанной методике. Концентрация наноалмазов по отношению к мономерам составила 0.1 мас.%. После полимеризации модифицированный криогель размораживали при комнатной температуре и оставляли в воде на 48 ч для удаления непрореагировавших мономеров и установления равновесного состояния.

Методы исследования полиэлектролитных матриц

Определение диаметра полиэлектролитных матриц, а также размера пор криогелей проводили методом оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Для оптической микроскопии использовали микроскоп МИКМЕД-5 (Россия). РЭМ проводили на микроскопе SUPRA 55 VP (Германия).

Изучение катионообменной емкости полиэлектролитных матриц проводили путем кислотно-основного потенциометрического титрования 0.1 мас.% дисперсии образцов с использованием кондуктометра SevenMulti (Metler Toledo, Швейцария). Предварительно образцы выдерживали в водном растворе HCl (0.5 М) в течение 24 ч, затем отмывали и высушивали под вакуумом. Полноту удаления остатков кислоты определяли по измерению значений электропроводности надосадочной жидкости с использованием кондуктометра SevenMulti (Metler Toledo, Швейцария). Замену бидистиллированной воды проводили от 5 до 7 раз. Электропроводность надосадочной жидкости измеряли после установления равновесия в течение как минимум 2 ч. Образцы полиэлектролитных матриц считались отмытыми от

остатков кислоты, если значения электропроводности надосадочной жидкости не превышали значения электропроводности чистой бидистиллированной воды больше, чем на 10%. После этого проводили титрование 0.1 М водным раствором NaOH. Точку эквивалентности определяли по изменению цвета кислотно-основного индикатора — фенолфталеина. Значение катионообменной емкости (E_k) рассчитывали по формуле (1):

$$E_k = C_T \frac{V_T}{m}, \quad (1)$$

где C_T — концентрация титранта (г/мл); V_T — объем титранта, мл; m — масса образца, г.

Насыпную плотность (ρ_n) синтезированных криогелей определяли гравиметрическим методом путем взвешивания на аналитических весах 1 см³ высушенных под вакуумом криогелей.

Истинную плотность (ρ_i) исследовали с помощью метода пикнометрии при комнатной температуре, пикнометр заполняли циклогексаном [27]. При исследовании образца полиэлектролитной матрицы пикнометр наполняли циклогексаном сначала ~ 0.5 объема, выдерживали в термостате при 75°C в течение 20 мин для вытеснения воздуха, а далее заполняли до калибровочной метки. Истинную плотность полиэлектролитных матриц рассчитывали по формуле (2):

$$\rho_i = \frac{m_2 - m_1}{V_{\text{пж}} - V_{\text{ж}}} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot \rho_{\text{ж}}}{m_4 - m_1 - (m_3 - m_2)}, \quad (2)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкости в пикнометре (плотность циклогексана — 0.779 г/см³), г/см³; $V_{\text{пж}}$ и $V_{\text{ж}}$ — уточненный объем жидкости в пикнометре и объем измеряемой жидкости, мл; m_1 , m_2 , m_3 и m_4 — масса пикнометра, масса пикнометра с полиэлектролитной матрицей, масса пикнометра с полиэлектролитной матрицей и жидкостью, масса пикнометра с жидкостью соответственно, г.

Пористость полиэлектролитных матриц (P) рассчитывали по формуле (3) [27]:

$$P = 1 - \frac{\rho_n}{\rho_i} \cdot 100\%. \quad (3)$$

Определение степени набухания (Q) и общей пористости криогелей (P) проводили путем измерения массы сухого и набухшего образцов. В качестве растворителей для определения набухания использовали воду, для определения общей пористости — циклогексан. Набухание образцов определяли по формуле (4) [28], общую пористость по формуле (5) [29].

$$Q = \frac{m_{\text{набух}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}}, \quad (4)$$

$$P = \frac{m_{\text{набух}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{набух}}} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где $m_{\text{сух}}$ и $m_{\text{набух}}$ — масса образца в сухом и набухом состоянии, г, соответственно.

Содержание гель-фракции определяли с помощью непрерывной экстракции на аппарате Сокслета. Экстрагирование 1 г полимера проводили в водной среде при температуре 100°C в течение 4 ч. После экстракции оставшийся полимер высушивали под вакуумом.

Химическую структуру порошка полученных полиэлектролитных матриц проводили с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье с нарушенным полным внутренним отражением (НПВО) с использованием спектрометра IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония). Все спектры зарегистрированы в диапазоне 400–2000 см⁻¹ и представляют собой среднее значение 32 сканирований. Оптические спектры в видимом и ближнем ИК-диапазонах регистрировали на приборе ЛОМО СФ-56 (ЛОМО-Микросистемы, Россия). Измерение спектров проводили в диапазоне длин волн от 400 до 900 нм. Измерение оптического поглощения максимумов ($\lambda = 800$ нм) спектров пропускания надосадочной жидкости позволило определить количество адсорбированных ионов Cu^{2+} , полученных полиэлектролитными матрицами. При этом предварительно была построена калибровочная зависимость концентрации сульфата меди в воде в диапазоне концентраций от 100 до 2500 мг/л.

Сорбцию ионов Cu^{2+} проводили по следующей методике. В колбе к 20 мг полиэлектролитного образца (микроферы, криогели) добавляли 20 мл водного раствора соли CuSO_4 с концентрациями в диапазоне 200–2000 мг/л. Адсорбционная емкость в равновесии, q_e (мг/г), рассчитывалась по уравнению (6):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (6)$$

где C_0 — исходная концентрация ионов меди (мг/л), C_e — концентрация ионов меди в водном растворе в равновесном состоянии (мг/л), V — объем водного раствора (л), а m — масса высушенного полиэлектролитного образца (г).

Эффективность удаления (RE) ионов меди оценивалась по уравнению (7):

$$RE = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

где C_0 и C_e имеют тот же смысл, что и в уравнении (6). В статье приведены средние значения из трех независимых измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез полиэлектролитных матриц

Как показано на схеме 1, полиэлектролитные матрицы были получены двумя методами. Первый метод заключался в синтезе полиэлектролитных микрофер в процессе обратной суспензионной полимеризации натриевой соли стиролсульфокислоты (CСт-Na_2) в присутствии сшивающего агента N, N'-метилден-бис-акриламида. В предыдущих работах было показано, что наиболее эффективно образующиеся полимерно-мономерные частицы стабилизируют следующие эмульгаторы: полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат (Tween 80), полиоксиэтилен (20) сорбитан тристеарат (Tween 65), полиэтиленгликоль (400) дистеарат (ПЭГ 400 ДС), бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (ДСС) и полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат (Span 80). Показано, что Span 80 образует устойчивую в течение 60 мин эмульсию (схема 2). Для остальных эмульгаторов в отсутствии перемешивания наблюдается расслоение водной и масляной фаз уже через 30 сек. При этом формирование полиэлектролитных микрофер наблюдали только в случае использования Tween 80, Tween 65 и ДСС, следует отметить, что получаемые микроферы характеризуются довольно высокими значениями размеров — от 50 до 180 мкм [5]. Согласно диаграмме “эмульгатор—масло—вода” (схема 2) для каждой системы существуют условия формирования как стабильных эмульсий, так и биконтинуальной фазы. Мы полагаем, что изученные эмульгаторы в условиях, когда они вводятся в реакционную систему с концентрацией, равной от 1.2 до 2.5 мас. % по отношению к циклогексану (значения гидрофильно-липофильного баланса используемых эмульгаторов <10.5), способствуют стабилизации довольно крупных водных полимерно-мономерных капель. Из литературы известно, что использование смеси эмульгаторов способствует формированию стабильных полимерно-мономерных частиц меньшего размера. В данной работе в качестве основного эмульгатора был выбран Tween 80, поскольку он позволяет формировать микроферы с гладкой структурой поверхностного слоя и хорошо удаляется с поверхности синтезируемых полиэлектролитных микрофер в процессе очистки. Кроме того, в качестве соэмульгатора был выбран Span 80 за счет его способности сохранять в течение длительного времени агрегативную стабильность образующихся капель эмульсии, также Span 80 способствует формированию частиц полимерно-мономерных частиц меньшего размера. В работе синтезированы и исследованы полиэлектролитные микроферы диаметром от 1 до 10 мкм (рис. 1а–1в). Второй способ синтеза полиэлектролитных матриц состоял в криотропном гелеобразовании на основе калиевой соли 3-сульфопропилметакрилата

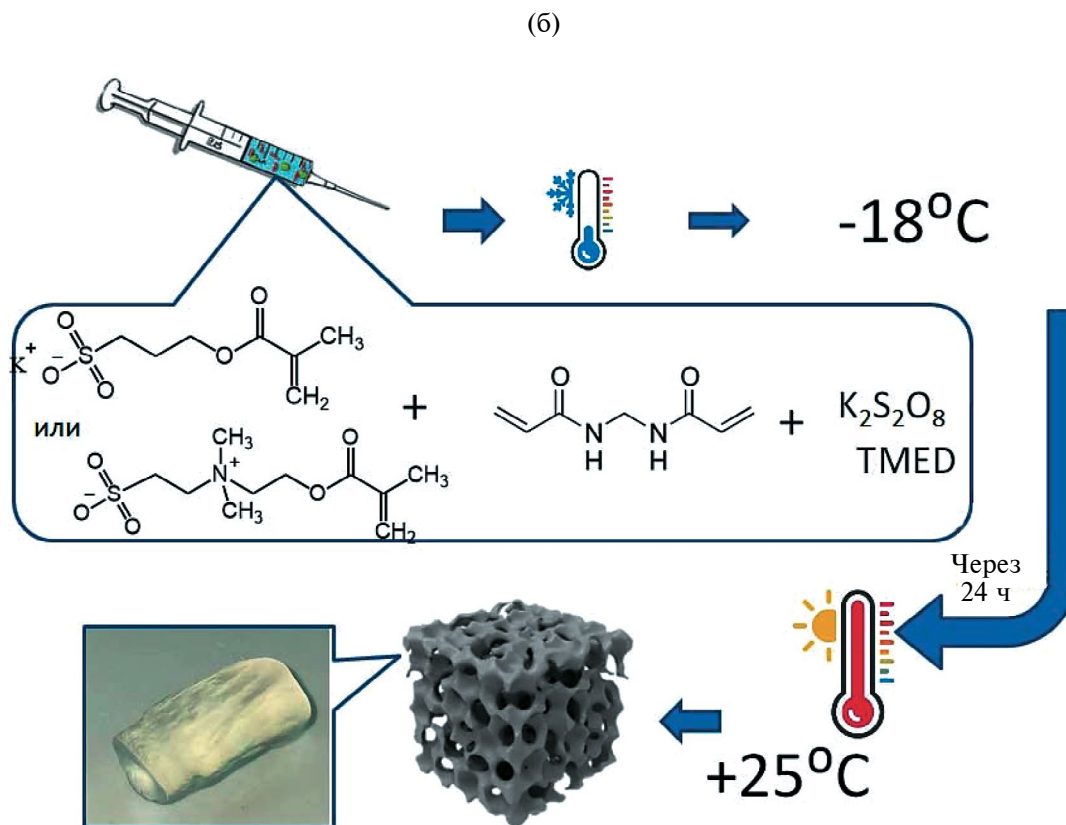
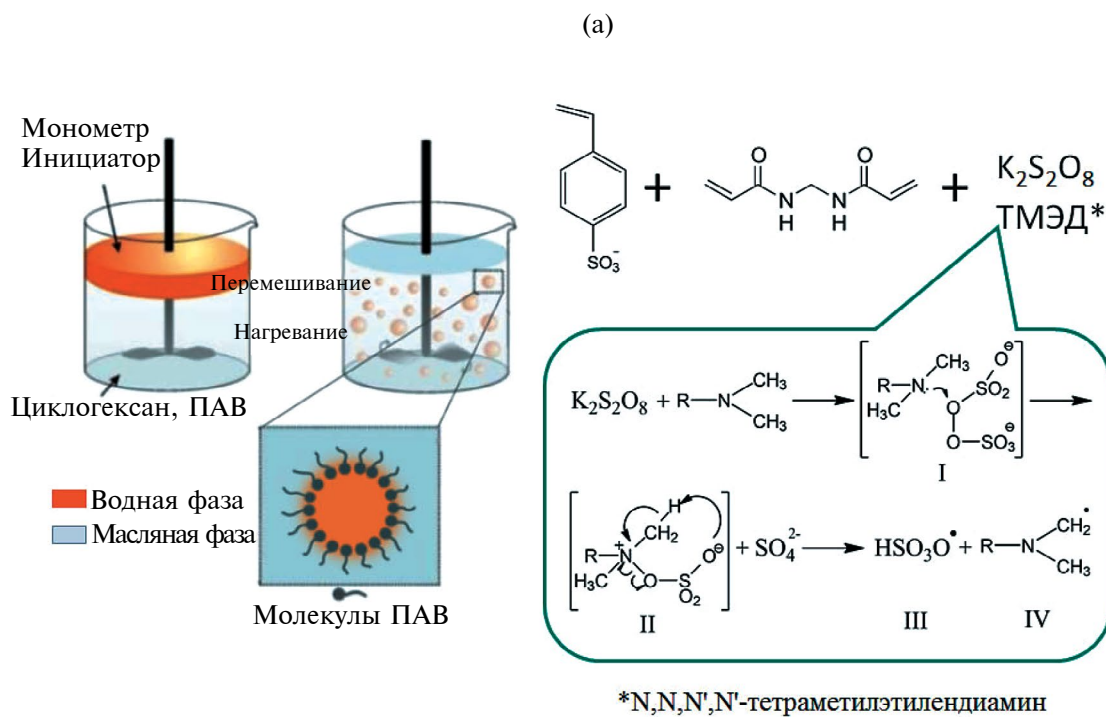


Схема 1. Методы получения полиэлектrolитных матриц. Метод обратной суспензионной полимеризации натриевой соли стиролсульфонокислоты в присутствии сшивающего агента (а) и метод криотропного гелеобразования сульфосодержащих мономеров (б).

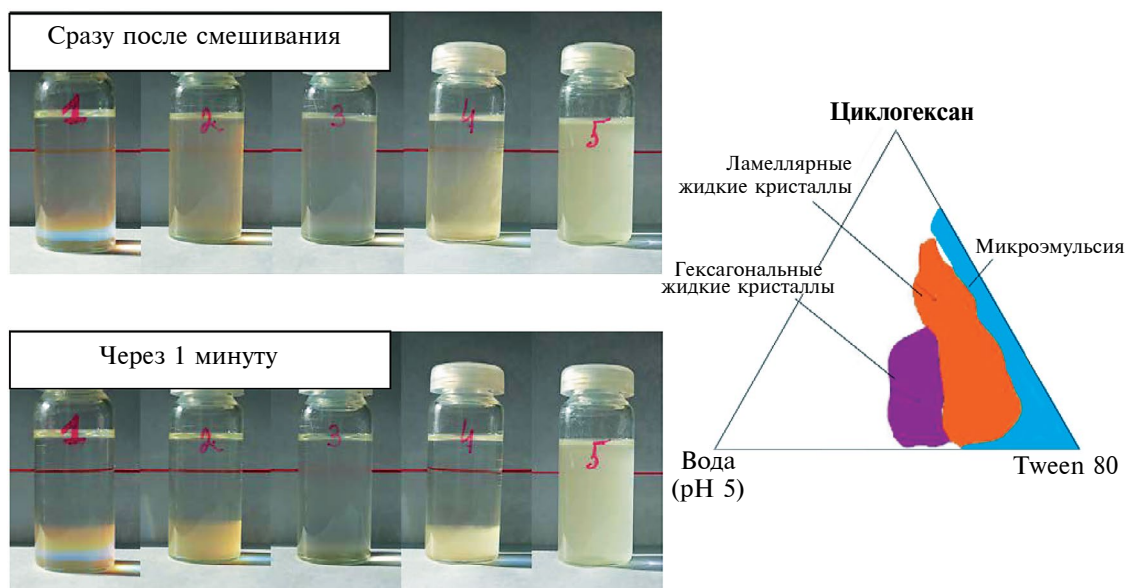


Схема 2. Фотографии эмульсий “водная фаза (мономер+вода)—циклогексан—эмульгатор”, где в качестве эмульгатора использовали Tween 80 (1), Tween 65 (2), ДСС (3), ПЭГ 400 ДС (4), Span 80 (5) (а); типичная трехкомпонентная диаграмма “эмульгатор—вода—масло” (б).

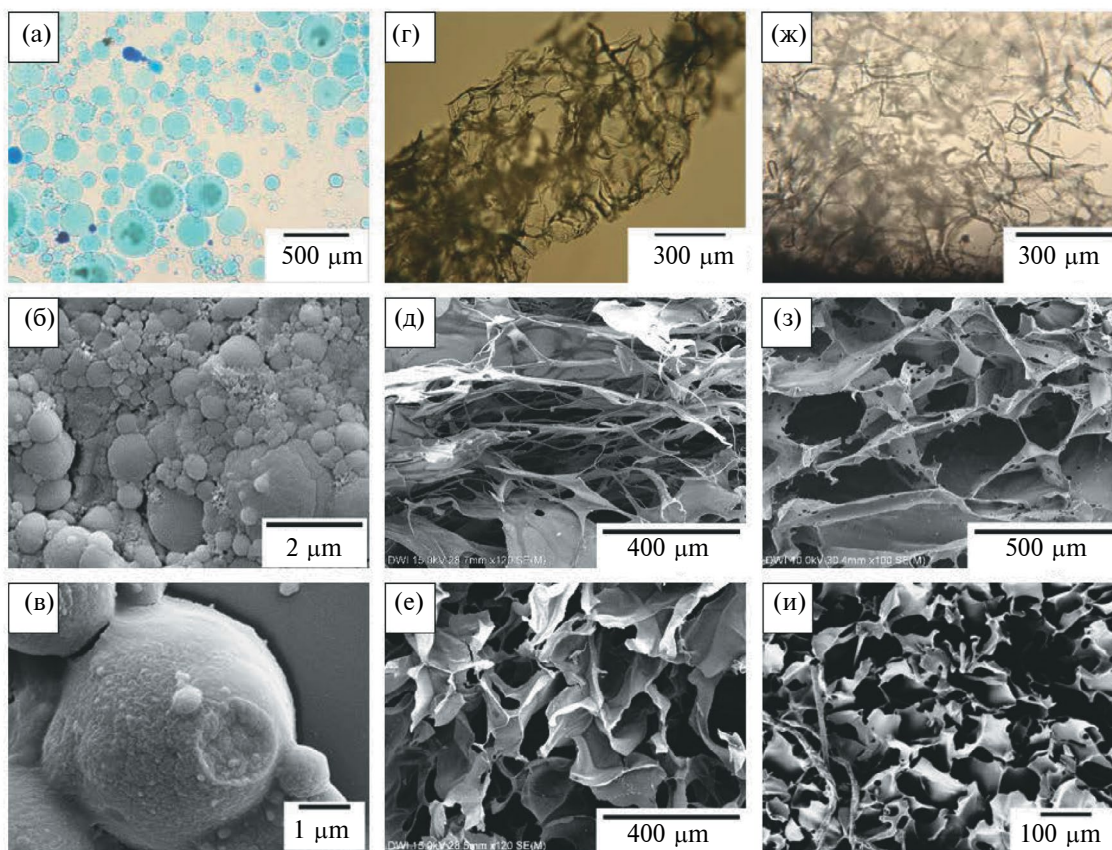


Рис. 1. Фотографии оптической микроскопии полиэлектrolитных микросфер (а) и полиэлектrolитных криогелей ПСПМ (г), ПСБМА (ж). Фотографии РЭМ полиэлектrolитных микросфер (б, в) и полиэлектrolитных криогелей ПСПМ (д), П(СПМ-ГЭМА) (е), П(СПМ-ВА) (з), ПСБМА (и).

(СПМ) или сульфобетаин метакрилата (СБМА), а также сополимеров на основе СПМ с 2-гидроксипропанметакрилатом (ГЭМА) или с винилацетатом (ВА). Кроме того, был получен образец криогеля на основе сополимера СПМ и ГЭМА в присутствии детонационных наноалмазов.

Как и в случае синтеза полиэлектролитных микросфер, синтез полиэлектролитных криогелей вели в присутствии сшивающего агента N, N'-метилен-бис-акриламида (МБА) [30–32]. Введение в реакционную систему сшивающего агента МБА является необходимым условием формирования стабильных полиэлектролитных матриц. Сшивающий агент обеспечивал сшивку полимерных цепей и предотвращал растворимость в водной фазе образующихся полиэлектролитных матриц, а также обеспечивал их стабильность в процессе сорбции ионов меди. Концентрация МБА в случае синтеза полиэлектролитных микросфер составляла 40 мас.%, в случае синтеза криогелей концентрация сшивающего агента МБА составила 1 мольн. %.

Исследование размера и структуры полученных микросфер методом РЭМ и оптической микроскопии показало, что полученные полиэлектролитные микросферы ПСС с размерами от 1 до 10 мкм обладают гладкой структурой поверхностного слоя (рис. 1). На рис. 1г–1ж представлена внутренняя морфология лиофилизированных полиэлектролитных криогелей. Показано, что для гидрогелей характерны взаимопроникающие поры диаметром 150–400 мкм с толщиной стенок 1–5 мкм.

Введение сомономера, как ГЭМА, так и ВА, повлияло на морфологию и размер пор формирующихся гелей. Так, для геля ПСПМ наблюдается образование “листовой” и/или “нитевидной” структуры с толщиной полимерной стенки, не превышающей 1.5 мкм (рис. 1д). В то время как сополимеризация СПМ с ГЭМА привела к увеличению площади полимерных стенок и формированию пор размером 110–170 мкм (рис. 1е). Введение в реакционную смесь более гидрофобного ВА привело к увеличению размера пор, который варьируется от 210 до 360 мкм (рис. 1з). Криогели на основе СБМА характеризуются более равномерным распределением пор по размерам, при этом размер пор варьируется от 80 до 100 мкм (рис. 1и).

Исследование полиэлектролитных матриц

Химическую структуру полученных полиэлектролитных микросфер и криогелей исследовали методами ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (рис. 2). ИК-спектры (рис. 2а) содержат стандартные для ПСС характеристические полосы, а именно полосы поглощения при 1176–1220 см^{-1} , характерные для асимметричных валентных колебаний $-\text{SO}_3^-$ и 1037 см^{-1} для валентных колебаний $-\text{S}=\text{O}$ в $-\text{SO}_3^-$; при 1122 см^{-1} ,

принадлежащие плоскостным колебаниям 1,4-дизамещенного бензольного кольца; полосы поглощения в области 671, 838 и 1007 см^{-1} , характерные для валентных колебаний C-S, внеплоскостных и плоскостных деформационных колебаний C-H в сульфозамещенном ароматическом кольце соответственно. Химическую структуру криогеля на основе ПСПМ также подтверждали методом ИК-спектроскопии (рис. 2б). На спектрах наблюдали следующие полосы поглощения: 1714 см^{-1} (ν C=O), 1475 см^{-1} (δ_s CH₂), 1165 и 1155 см^{-1} (ν_{as} C-C(=O)-O + ν_s O=S=O), 1032 см^{-1} (ν_s S-O), 791 см^{-1} (ν C-S-O), 726 см^{-1} (ρ CH₂).

На ИК-спектре криогеля на основе ПСБМА наблюдали следующие полосы: 1716 см^{-1} (ν C=O), 1478 см^{-1} (δ_s CH₂), 1150 см^{-1} (ν_{as} C-C(=O)-O) и 1155 см^{-1} (ν_{as} O-C-C), 1038 см^{-1} (ν_s S=O), 790 см^{-1} (ν C-S-O), 737 см^{-1} (ρ CH₂) (рис. 2в). На ИК-спектрах для сополимера П(СПМ-ГЭМА) присутствовала полоса на 1078 см^{-1} , соответствующая C-OH сомономера ГЭМА, а для П(СПМ-ВА) полоса на 1373 см^{-1} , относящаяся к симметричным деформационным колебаниям CH₃ звена винилацетата, что подтверждало присутствие сомономеров в структуре сополимеров (рис. 3). Стоит также отметить, что на ИК-спектре отсутствовали полосы, характерные для колебаний связей звеньев МБА. Характерными для сшивающего агента являются полосы на 627, 955, 1301 и 1535 см^{-1} , относящиеся к колебаниям связей O=C-N, N-C, C-N и N-H соответственно. Отсутствие данных колебаний, возможно, было связано с низким содержанием МБА в системе (6 мкмоль/мл).

Однако наличие химической сшивки в гелях подтверждали измерением золь-гель фракции методом экстракции, которое показало, что содержание гель-фракции в криогелях превышает 90%: ПСПМ – 92%, П(СПМ-ГЭМА) – 93%, П(СПМ-ВА) – 93%.

Кроме того, были исследованы ИК-спектры наноалмазов. Наиболее интенсивные полосы пропускания, характерные для кислород- и азотсодержащих групп, отмеченные на ИК-спектрах, отнесены следующим образом: полосы поглощения при 1730 и 1380 см^{-1} относят к C=O и C-N валентным колебаниям альдегидной группы соответственно (рис. 4). Полоса при 1630 см^{-1} связана с колебаниями O-H связи адсорбированных молекул воды или деформационными колебаниями связи C=O амидной группы [33], в то время как полоса при 1530 см^{-1} обусловлена взаимодействиями между деформационными колебаниями N-H и валентными колебаниями C-N амидной группы [34].

Степень набухания полиэлектролитных микросфер составила $\text{SR}_{\text{H}_2\text{O}} = 15$ г/г, что существенно ниже степени набухания полиэлектролитных гелей на основе ПСПМ, П(СПМ-ГЭМА) и П(СПМ-ВА)

($SR_{H_2O} = 190, 140$ и 70 г/г соответственно). В то же время степень набухания полиэлектролитных криогелей на основе ПСБМА составила 10 г/г. Таким образом, полученные полиэлектролитные матрицы различаются по степени подвижности полиэлектролитных цепей.

Концентрацию сульфонатных групп измеряли в процессе исследования ионообменной емкости. Вследствие проницаемой для растворителей структуры, в ионном обмене могут участвовать сульфонатные группы, локализованные как в поверхностном слое, так и в объеме полиэлектролитных матриц. Максимальное значение ионообменной емкости ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/г) наблюдалось для сшитого криогеля ПСПМ и полиэлектролитных микросфер ПСС. Использование ГЭМА в качестве функционального сомономера при синтезе криогелей привело к снижению значений ионообменной емкости — $2.2 \cdot 10^{-3}$ моль/г. При использовании ВА в качестве сомономера содержание сульфонатных групп составило $2.6 \cdot 10^{-3}$ моль/г. При этом оценить концентрацию сульфонатных групп в цвиттерионном криогеле ПСБМА путем измерения их катионообменной емкости не удалось, так как в ионном обмене участвуют как катионы, так и анионы, содержащиеся в каждом мономерном звене. Измеренная пористость полиэлектролитных гелей соотносится с данными, полученными при исследовании их степени набухания. Так, минимальная пористость наблюдается для криогелей ПСБМА и составляет 84% . Пористость криогелей на основе ПСПМ составляет 98% , П(СПМ–ГЭМА) и П(СПМ–ВА) 97% соответственно.

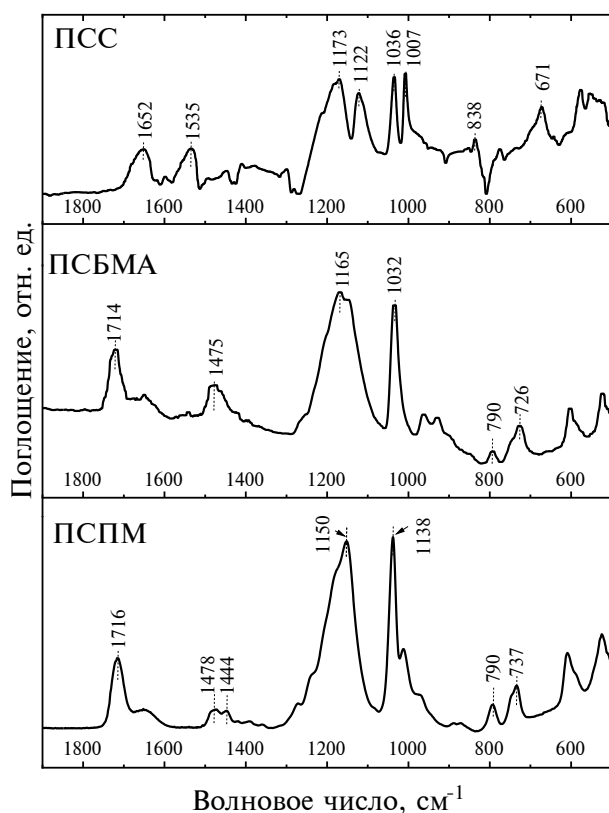


Рис. 2. ИК-спектры порошков полиэлектролитных матриц.

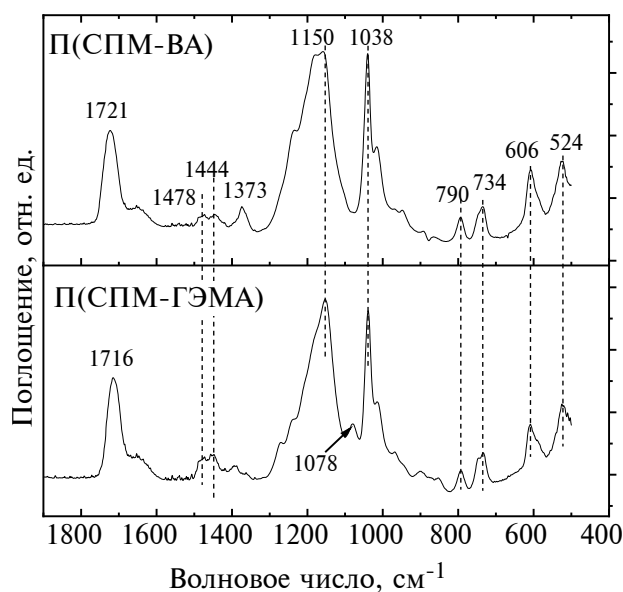


Рис. 3. ИК-спектры порошков полиэлектролитных криогелей.

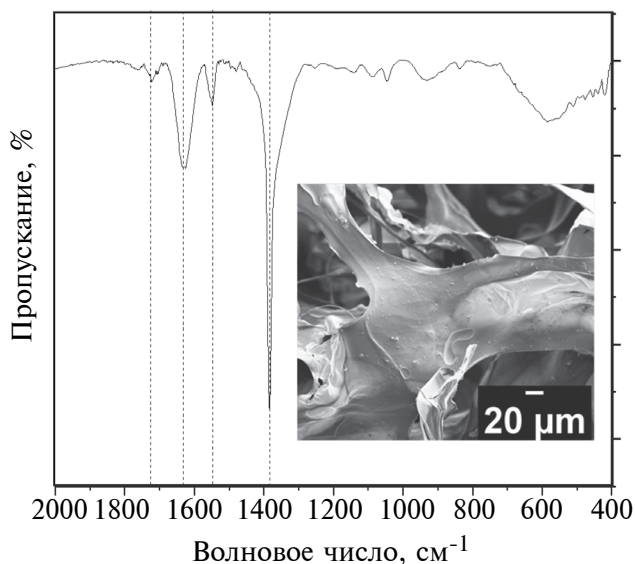


Рис. 4. ИК-спектр порошка наноалмазов и фотография РЭМ геля П(СПМ–ГЭМА) с наноалмазами (на вставке).

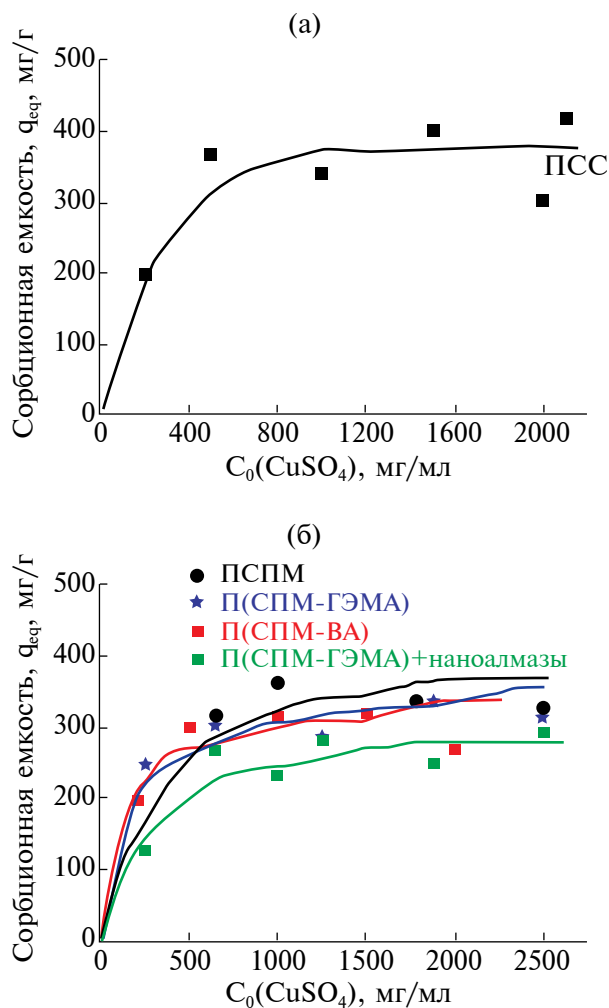


Рис. 5. Сорбция из водных растворов ионов Cu^{2+} на синтезированные полиэлектrolитные микросферы (а) и криогели (б).

Сорбцию ионов Cu^{2+} исследовали на полиэлектrolитных микросферах и криогелях. Оказалось, что только для полиэлектrolитных микросфер наблюдается максимальная сорбционная емкость, которая составляет 400 мг/г (рис. 5). Сорбция ионов меди на криогели на основе ПСПМ, П(СПМ-ГЭМА) и П(СПМ-ВА) не превышает значений 360 мг/г. Следует отметить, что введение функциональных сомономеров, таких как ГЭМА и ВА, снижает сорбционную емкость (рис. 5б). Кроме того, на полученных криогелях, модифицированных детонационными наноалмазами, сорбционная емкость ионов меди также существенно ниже по сравнению с полиэлектrolитными микросферами. Также следует отметить, что сорбции ионов меди совсем не наблюдали для криогелей ПСБМА. Таким образом, было сделано предположение, что сорбция ионов меди на полиэлектrolиты, содержащие сульфонатные группы, зависит

как от природы сульфонатных групп (сульфонатные группы, связанные с ароматическим кольцом или связанные с алифатической полимерной цепью), так и от степени пористости и степени набухания полученных криогелей. Следует также отметить, что сорбция ионов меди зависит от формы полиэлектrolитной матрицы, т.к. в криогелях часть внутреннего объема может быть недоступна для диффузии ионов меди. Оказалось, что максимальная сорбционная емкость характерна для полиэлектrolитных микросфер, содержащих ароматические сульфонатные группы, что согласуется с литературными данными [35]. Отсутствие сорбции ионов меди на криогели на основе ПСБМА, в структуру которого входят алифатические сульфонатные группы, по-видимому, связано не столько с природой сульфонатной группы, как с очень низкой степенью набухания данных полиэлектrolитов в водной среде. Кроме того, следует также отметить и отрицательный вклад четвертичного атома азота (в составе молекулы мономера СБМА), который несет положительный заряд, что приводит к дополнительному ион-ионному отталкиванию между атомом азота и ионами Cu^{2+} . По-видимому, аналогичные ион-ионные взаимодействия также присутствуют и в системе полиэлектrolитного геля П(СПМ-ГЭМА), модифицированного детонационными наноалмазами. Как показали ИК-спектры (рис. 4), в поверхностном слое детонационных наноалмазов присутствует азот в составе амино- и амидных групп. Несмотря на то, что в литературе приводятся данные по увеличению сорбционной емкости полиэлектrolитов в присутствии наночастиц углерода [18], наш эксперимент показал, что модификация детонационными наноалмазами полиэлектrolитных криогелей П(СПМ-ГЭМА) приводит к снижению сорбционной емкости на 25% (рис. 5).

Анализ экспериментальных данных осуществлялся с помощью теоретической модели Ленгмюра [36]. Модель Ленгмюра подразумевает сорбцию молекул на гомогенной сорбционной поверхности с образованием монослоя и описывается следующим уравнением:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \times K_L \times C_{eq}}{1 + K_L \times C_{eq}}, \quad (8)$$

где q_{max} — максимальная сорбционная емкость (ммоль/г), K_L — коэффициент распределения (л/ммоль), константа сорбционного равновесия образования монослоя (параметр Ленгмюра).

Для оценки применимости теоретической модели изотерм сорбции к полученным экспериментальным данным оценивали функцию статистической погрешности (рассчитанную в Origin 9.0). В качестве критерия сходимости экспериментальных и теоретических данных в табл. 1 приведены

Таблица 1. Параметры изотерм адсорбции ионов меди на полиэлектролитные матрицы

Образец	Модель Ленгмюра – линейная			Модель Ленгмюра – нелинейная		
	$q_{\max}$, мг/г	K_L , л/мг	R^2	$q_{\max}$, мг/г	K_L , л/мг	R^2
ПСС	370	1.14	0.968	375	1.127	0.979
ПСПМ	340	1.38	0.894	336	1.44	0.835
П(СПМ–ГЭМА)	310	4.0	0.678	312	3.91	0.572
П(СПМ–ВА)	303	1.94	0.858	314	1.71	0.967
П(СПМ–ГЭМА) + наноалмазы	227	0.77	0.616	245	0.619	0.417

данные скорректированного коэффициента детерминации ($\text{adj. } R^2$). Как видно из данных, представленных в таблице, только для полиэлектролитных матриц на основе ПСС и П(СПМ–ВА) модель Ленгмюра (как линейная, так и нелинейная) может рассматриваться для объяснения механизма сорбции. Для всех остальных полиэлектролитных матриц, которые исследованы в работе, рассчитанные параметры изотерм сорбции с использованием модели Ленгмюра не являются достоверными. Очевидно, что для данных образцов характерен другой механизм сорбции. Безусловно, исследования в этой области будут продолжены для более полного понимания механизма сорбции.

Были также рассчитаны значения эффективности удаления ионов меди полученными полиэлектролитными матрицами. С увеличением концентрации сульфата меди в воде эффективность удаления ионов меди полученными полиэлектролитными матрицами снижается со 100 до 10%. При этом только для полиэлектролитных микросфер ПСС при максимальной концентрации сульфата меди, равной 2000 мг/л, эффективность удаления ионов меди равна 16%. Полученные значения по сорбционной емкости ионов меди на полиэлектролитные матрицы достаточно высокие и превосходят литературные данные для аналогичных полиэлектролитных матриц [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы полиэлектролитные микросферы на основе пара-стиролсульфоната методом обратной суспензионной полимеризации. Установлено, что сорбционная емкость полиэлектролитных микросфер на основе полистиролсульфоната по отношению к ионам меди составляет 400 мг/г. Кроме того, в работе получены полиэлектролитные криогели на основе ПСПМ. Показано, что несмотря на то, что пористость и степень набухания криогелей выше, чем у полиэлектролитных микросфер, сорбционная емкость данных криогелей по отношению к ионам меди не превышает 360 мг/г.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Макарова И. А. (ФГИП СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия) за предоставление детонационных наноалмазов и к.х.н., с.н.с. Еремина А. В. (ИВС РАН) за регистрацию и помощь в интерпретации ИК-спектра наноалмазов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гос. задания (№ 122012000450-5).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malakhova I., Privar Y., Parotkina Y., Mironenko A., Eliseikina M., Balatskiy D., Golikov A., Bratskaya S. Rational design of polyamine-based cryogels for metal ion sorption // *Molecules*. 2020. V. 25. № 20. P. 4801. <https://doi.org/10.3390/molecules25204801>
2. Qi X., Liu R., Chen M., Li Z., Qin T., Qian Y., Zhao S., Liu M., Zeng Q., Shen J., Shen J. Removal of copper ions from water using polysaccharide-constructed hydrogels // *Carbohydrate Polymers*. 2019. V. 209. P. 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.015>
3. Изумрудов В. А. Растворимые полиэлектролитные комплексы биополимеров // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2012. Т. 54. № 7. С. 1086–1095.
4. Зорин И. М., Щербинина Т. М., Мельников А. Б., Молчанов В. С., Билибин А. Ю. Исследование ассоциации в водных растворах 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната *n*-додециламмония // *Коллоидный журнал*. 2014. Т. 76. № 3. С. 342–346. <https://doi.org/10.7868/S0023291214030161>

5. *Laishevskina S., Iakobson O., Saprykina N., Dobrodumov A., Chelibanov V., Tomšik E., Shevchenko N.* Hydrophilic polyelectrolyte microspheres as a template for poly(3,4-ethylenedioxythiophene) synthesis // *Soft Matter*. 2023. V. 19. № 22. P. 4144–4154. <https://doi.org/10.1039/D3SM00372H>
6. *Laishevskina S., Skurkis Y., Shevchenko N.* Preparation and properties of cryogels based on poly(sulfopropyl methacrylate) or poly(sulfobetaine methacrylate) with controlled swelling // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2022. V. 102. № 2. P. 343–356. <https://doi.org/10.1007/s10971-022-05770-8>
7. *Jahn P., Zelner M., Freger V., Ulbricht M.* Polystyrene sulfonate particles as building blocks for nanofiltration membranes // *Membranes*. 2022. V. 12. № 11. P. 1138. <https://doi.org/10.3390/membranes12111138>
8. *Cai L., Ying D., Liang X., Zhu M., Lin X., Xu Q., Cai Z., Xu X., Zhang L.* A novel cationic polyelectrolyte microsphere for ultrafast and ultra-efficient removal of heavy metal ions and dyes // *Chemical Engineering Journal*. 2021. V. 410. P. 128404. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128404>
9. *Bucatariu F., Schwarz D., Zaharia M., Steinbach C., Ghiorghita C.-A., Schwarz S., Mihai M.* Nanostructured polymer composites for selective heavy metal ion sorption // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. V. 603. P. 125211. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125211>
10. *Гандурина Л.В.* Очистка сточных вод с применением синтетических полиэлектролитов. Москва: ЗАО “Дар/Водгео”, 2007. 198 с.
11. *Akperov O.H., Maharramov A.M., Akperov E.O., Shirinova E.A.* Ammonium salt of the cross-linked maleic acid–allylpropionate–styrene terpolymer as effective sorbent for removal of Cu²⁺ ions from water solutions (sorption of the copper ions) // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2018. V. 39. № 9. P. 1244–1251. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1391703>
12. *Zamariotto D., Lakard B., Fievet P., Fatin-Rouge N.* Retention of Cu(II)- and Ni(II)-polyaminocarboxylate complexes by ultrafiltration assisted with polyamines // *Desalination*. 2010. V. 258. № 1–3. P. 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.040>
13. *Saad D.M., Cukrowska E.M., Tutu H.* Development and application of cross-linked polyethylenimine for trace metal and metalloid removal from mining and industrial wastewaters // *Toxicol. Environ. Chem.* 2011. V. 93. № 5. P. 914–924. <https://doi.org/10.1080/02772248.2011.575785>
14. *Shevchenko N., Tomsik E., Laishevskina S., Iakobson O., Pankova G.* Cross-linked polyelectrolyte microspheres: Preparation and new insights into electro-surface properties // *Soft Matter*. 2021. V. 17. № 8. P. 2290–2301. <https://doi.org/10.1039/D0SM02147D>
15. *Privar Y.O., Pestov A.V., Azarova Y.A., Bratskaya S.Y.* Thiocarbamoyl derivatives of polyallylamine for gold and silver recovery from ammonia-thiosulfate leachates // *Non-Ferrous Met.* 2018. V. 1. P. 12–17. <https://doi.org/10.17580/nfm.2018.01.03>
16. *Malakhova I., Privar Y., Eliseikina M., Golikov A., Skatova A., Bratskaya S.* Supramacroporous monoliths based on polyethyleneimine: Fabrication and sorption properties under static and dynamic conditions // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. V. 8. № 6. P. 104395. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104395>
17. *Dragan E.S., Loghin D.F.A.* Fabrication and characterization of composite cryobeads based on chitosan and starches-g-PAN as efficient and reusable biosorbents for removal of Cu²⁺, Ni²⁺, and Co²⁺ ions // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 120. P. 1872–1883. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.007>
18. *Han Y., Jiang Y., Gao C.* High-flux graphene oxide nanofiltration membrane intercalated by carbon nanotubes // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015 V. 7. № 15. P. 8147–8155. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00986>
19. *Шевченко Н.Н., Панкова Г.А., Лаишевкина С.Г.* Влияние структуры поверхностного слоя катионных частиц на основе метилметакрилата на адсорбцию биомолекул // *Коллоидный журнал*. 2020. Т. 82. № 6. С. 761–770. <https://doi.org/10.31857/S0023291220060154>
20. *Шевченко Н.Н., Панкова Г.А., Шабельс Б.М., Лаишевкина С.Г., Байгильдин В.А.* Безэмульгаторная эмульсионная сополимеризация метилметакрилата как метод получения катионных частиц для диагностики вируса клещевого энцефалита // *Коллоидный журнал*. 2020. Т. 82. № 2. С. 252–260. <https://doi.org/10.31857/S0023291220020111>
21. *Nunes S.P., Culfaz-Emecen P.Z., Ramon G.Z., Visser T., Koops G.H., Jin W., Ulbricht M.* Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 598. P. 117761. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117761>
22. *Syed Ibrahim G.P., Isloor A.M., Bavarian M., Nejati S.* Integration of zwitterionic polymer nanoparticles in interfacial polymerization for ion separation // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020. V. 2. № 4. P. 1508–1517. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b01192>
23. *Shevchenko N., Steinhart M., Tomsik E.* Single-step preparation of mono-dispersed sulfur nanoparticles for detention of copper // *Journal of Nanoparticle Research*. 2019. V. 21. № 246. P. 1–12. <https://doi.org/10.1007/S11051-019-4673-4>
24. *Iakobson O.D., Dobrodumov A.V., Saprykina N.N., Shevchenko N.N.* Dextran nanoparticles cross-linked in aqueous and aqueous/alcoholic media // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2017. V. 218. № 10. P. 1600523. <https://doi.org/10.1002/MACP.201600523>

25. Пергушов Д.В., Ремизова Е.В., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Интерполиэлектролитное комплексообразование возможно и в малополярных органических средах // Докл. РАН. 2006. Т. 406. № 5. С. 642–646.
26. Hamzah Y.B., Hashim S., Rahman W.A. Synthesis of polymeric nano/microgels: A review // J. Polym. Res. 2017. V. 24. № 134. P. 1–19. <https://doi.org/10.1007/s10965-017-1281-9>
27. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
28. Gulrez H.S.K., Saphwan A.-A., Glyn O.P. Hydrogels: Methods of preparation, characterisation and applications // Progress in Molecular and Environmental Bioengineering—From Analysis and Modeling to Technology Applications. InTech. Pisa. 2011. <https://doi.org/10.5772/24553>
29. Plieva F.M., Karlsson M., Aguilar M.R., Gomez D., Mikhalovsky S., Galaev' I. Yu. Pore structure in supermacroporous polyacrylamide based cryogels // Soft Matter. 2005. V. 1. № 4. P. 303–309. <https://doi.org/10.1039/B510010K>
30. Кабанов В.А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 5–23.
31. Polyelectrolytes with defined molecular architecture II: advances in chemical physics. Ed. by M. Schmidt. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2004.
32. Koetz J., Kosmella S. Polyelectrolytes and Nanoparticles. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
33. Chernysheva M.G., Popov A.G., Tashlitsky V.N., Badun G.A. Cationic surfactant coating nanodiamonds: Adsorption and peculiarities // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2019. V. 565. P. 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.12.057>
34. Silverstein R.M., Morrill T.C., Bassler G.C. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 3rd Ed. Wiley. New-York, 1974.
35. Gospodinova N., Tomšík E., Omelchenko O. How strong are strong poly(sulfonic acids)? An example of the poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) // European Polymer Journal. 2016. V. 74. P. 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.11.025>
36. Kirillov A., Gorshkov N., Shevchenko N., Saprykina N., Krasikov V. Tuning the porosity of hypercrosslinked styrene-divinylbenzene copolymers for efficient adsorption of rifampicin from aqueous media // Journal of Polymer Research. 2023. V. 30. № 11. P. 405. <https://doi.org/10.1007/s10965-023-03802-7>