



УДК 544.723.21+773.432

Л. А. Керносенко, Г. Н. Никовская, Н. В. Годинчук, А. В. Панько
Адсорбционные и реологические свойства
акриламидного гидрогеля

(Представлено академиком НАН Украины Н. Т. Картелем)

Изучено взаимодействие веществ различной природы — металлов (в форме катионов, анионов, органокомплексов), органического катионного красителя метиленового синего — с гидрогелем на основе сополимера акриламида и акриловой кислоты. Установлены общие закономерности эффективной сорбции всех изученных веществ этим гидрогелем и их слабой десорбции. Степень адсорбции максимальна у положительно заряженных сорбатов, а десорбции — у отрицательно заряженных и незаряженных субстратов. В реологических опытах показана высокая механическая прочность акриламидного геля по сравнению с песком и природной почвой.

Полимерные гидрогели — набухающие в растворителе воде длинные полимерные цепи, сшитые поперечными ковалентными связями в трехмерную электронейтральную сетку, являются сорбентами нового поколения (“smart hydrogels”), обладающие уникальным свойством резко и многократно изменять свой объем в циклах “набухание–сжатие/коллапс” даже при небольших изменениях параметров внешней среды. Их электронейтральность обеспечивается свободной миграцией ионов через систему пор гидрогелевого матрикса. В настоящее время синтезировано множество полимерных гелей, из которых наиболее перспективными в силу своей биобезопасности и биосовместимости являются акриловые гидрогели, чувствительные к изменению pH [1, 2]. В последние годы проводятся работы по изучению закономерностей их взаимодействия с тяжелыми металлами (ТМ) [3–5]. Показана возможность использования этих гидрогелей в качестве сорбентов ТМ для очистки воды [6], а также в растениеводстве как “депо” соединений металлов (микро- и макроэлементов), которые постепенно выделяются во внешнюю среду под действием метаболитов растений кислотного характера [4, 7, 8]. При выборе сорбента для этих процессов необходимо ориентироваться на механическую прочность гидрогеля, поскольку она играет ведущую роль в структурировании почв и композиций.

Цель работы — изучение закономерностей взаимодействия гидрогеля на основе сополимеров акриламида и акриловой кислоты с веществами различной природы (металлами — микроэлементами в форме катионов, анионов, нейтральных комплексов, а также органическим катионным красителем метиленовым синим) и его реологических свойств.

© Л. А. Керносенко, Г. Н. Никовская, Н. В. Годинчук, А. В. Панько, 2015

Материалы и методы исследования. Использовался (со)полимерный гидрогель акрилового ряда на основе акриламида и акриловой кислоты (АА–АК). Соотношение указанных мономеров составляло 5 : 3 соответственно, концентрация акриловой кислоты — 20%, сшивающего агента N,N'-метилена-*bis*-акриламида — 0,654%. Гранулы гидрогелей с размером частиц до 2 мм отмывали от остаточных мономеров и высушивали в вакууме.

Акриламидный гидрогель такого состава успешно применялся нами ранее [4, 7] в качестве искусственной почвы или основного компонента почвосубстрата. В качестве сорбатов использовали медь и железо в виде сульфатов ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), фосфор в виде KH_2PO_4 , марганец в виде $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и KMnO_4 , а также отрицательно заряженный катионный краситель метиленовый синий (МС) $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и гуминовые комплексы меди и железа, полученные при соотношении металл : гуминовая кислота 1 : 6. В реологических опытах для сравнения применяли речной песок, а также природную, серую, лесную, почву. Взаимодействие акриламидного гидрогеля с сорбатами различной природы изучали методом адсорбции из растворов и последующего спектрального анализа. Изучение сорбции указанных веществ проводили из 1 ммоль/л растворов при соотношении гидрогель : раствор 1 : 10 путем перемешивания в течение 2 ч. Ранее было установлено, что это время является достаточным для установления сорбционного равновесия в такой системе [6]. Полученный гидрогель отфильтровывали и высушивали на воздухе в продолжение суток, а в жидкой фазе определяли остаточную концентрацию адсорбата.

Десорбцию ранее сорбированного вещества из гидрогелевого матрикса осуществляли следующим образом. Сухие гидрогелевые гранулы, насыщенные сорбатом, заливали aliquотой воды с pH 6,5 либо 4,0, перемешивали в течение 2 ч, отделяли гидрогель, который после высушивания использовали для спектрального анализа, а в фильтрате определяли концентрацию десорбированного в данных условиях вещества. Изучение взаимодействия гидрогеля с субстратами различной природы проводили методом спектроскопии диффузного отражения (ДО) на примере неорганического вещества — сульфата меди (CuSO_4) и органического — катионного красителя МС. Сухие образцы исходного гидрогеля, насыщенного МС или CuSO_4 , а также после десорбции ранее сорбированных веществ растирали в агатовой ступке до частиц ~ 1 мм и использовали для анализа. Спектры ДО в координатах $[F(R) = (1 - R)^2/2R - \text{длина волны } (\lambda), \text{ нм}]$ регистрировали на спектрофотометре SPECORD M 40 (Carl Zeiss, Jena, Германия) с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала до 2 мм в диапазоне частот от 300 до 800 см^{-1} при 22–24 °С. Концентрацию ТМ определяли методом абсорбционной спектрофотометрии, а МС — методом фотометрии с использованием калибровочных кривых.

Реологические свойства структурированных неньютоновских систем — гелевой дисперсии, а также дисперсий песка и почвы исследовали методом измерения деформации сдвига P с помощью ротационного цилиндрического вискозиметра RHEOTEST 2 (Medingen GmbH, Дрезден, Германия) с цилиндрической измерительной ячейкой и компьютерной фиксацией реологических данных при температуре 24–27 °С. Были определены следующие параметры: средний размер частиц, влажность, пластическая вязкость, предел текучести. Силу межчастичного взаимодействия (\bar{F}) рассчитывали, используя модель Кессона, по уравнению [9]:

$$\bar{F} = \frac{6d^2 P_c (\ln \eta_r)^2}{[\ln(1 - \varphi)(\eta_r^{1/2} - 1)]^2},$$

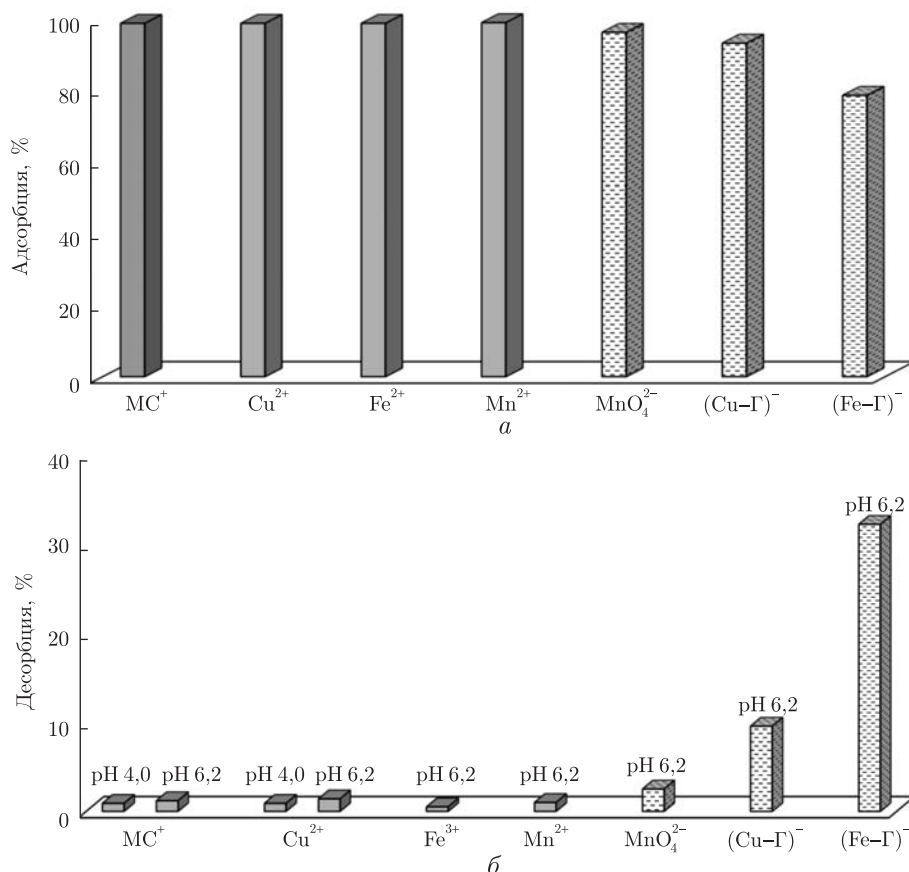
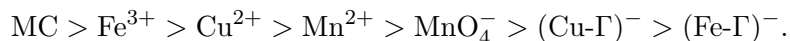


Рис. 1. Эффективность адсорбции акриламидным гидрогелем веществ различной природы (а) и их десорбции (б). Исходная концентрация сорбатов 1 ммоль/л

где φ — концентрация дисперсной фазы; d — размер частиц; P_c — предел текучести; η_r — соответствующая последнему относительная пластическая вязкость.

Результаты и их обсуждение. Полимерные гидрогели на основе акриловых мономеров способны сорбировать из раствора различных веществ в процессе набухания и десорбировать при сжатии (коллапсе). Указанные процессы крайне чувствительны к изменениям параметров внешней среды (рН, ионной силы, температуры и т. д.).

Исследована адсорбция гидрогелем ионов металлов Cu²⁺, MnO₄²⁻, Mn²⁺, Fe³⁺, катионного органического красителя MC⁺, органокомплексов (Cu- и Fe-гуматы)⁻ из индивидуальных растворов, а также десорбция этих веществ (рис. 1). Установлено, что исследованные вещества по эффективности адсорбции можно распределить в следующий ряд:



Десорбция этих веществ из гидрогеля подчиняется обратной зависимости. Низкая степень десорбции исследованных веществ в выбранном временном интервале указывает на возможность пролонгированного (замедленного во времени) высвобождения соединений металлов (микроэлементов) в окружающую среду, что особенно перспективно для обеспечения растений эссенциальными биоэлементами.

На примере МС и меди показано, что подкисление внешнего раствора от рН 6,2 до рН 3,8 незначительно увеличивает степень десорбции этих адсорбатов, что подтверждается также данными работы [10] о преимущественно необратимой сорбции МС селикагелем. Эффективность адсорбции катионов металлов, а также крупной органической молекулы катионного красителя МС приближается к 100% при весьма низких показателях десорбции (от 0,8 до 9,5%), за исключением отрицательно заряженного гуминового комплекса железа, где сорбция достигает лишь 78% при относительно высоком показателе десорбции — до 32% (см. рис. 1). Таким образом, представленные экспериментальные данные позволяют заключить, что эффективность сорбции и прочность удерживания адсорбатов в катионной форме выше, чем в анионной.

Вследствие присутствия отрицательно заряженных карбоксильных (COOH^-) и амидных (CONH_2^-) групп на молекулярных полимерных цепях сетки гидрогеля на основе сополимеров акриламида и акриловой кислоты, он проявляет свойства слабого катионита. Из указанных групп более реакционноспособными считаются карбоксильные [11, 12]. В нейтральной и слабощелочной средах последние могут образовывать ионные пары с положительно заряженными иминными группами МС и катионами металлов. По данным работы [11], при концентрации ТМ до 1 ммоль/л и высокой концентрации акриловой кислоты ($\geq 20\%$) возможно образование моно- и бинуклеарных хелатных комплексов, обеспечивающих достаточно прочное удерживание положительно заряженных адсорбатов во внутреннем пространстве гидрогеля. Определенное значение, особенно для отрицательно заряженных сорбатов, в механизме взаимодействия гидрогеля с внешней средой имеет механическое проникновение растворов солей или наноразмерной взвеси в гидрогелевый матрикс и экранирование положительных зарядов на его полимерных сегментах для обеспечения электронейтральности гелевой сетки. В этом случае проникшие в гидрогелевый матрикс при набухании ионы могут частично задерживаться при коллапсировании за счет, главным образом, сил ван дер Ваальса, а также водородных связей.

В процессе набухания акриламидного гидрогеля размер пор полимерной сетки может варьировать от 5–8 нм в сколлапсированном состоянии при $\text{pH} \leq 4$, до 12 нм в набухом — при более высоких величинах рН [12]. Следует отметить, что “посадочная площадка” молекулы МС достигает 2,7 нм² [10]. Учитывая эти обстоятельства, десорбция адсорбатов из набухшего гидрогеля затруднена вследствие прочного удерживания металлов в хелатных комплексах и склонности органических молекул, в частности МС, к димеризации и образованию ассоциатов [13], которые по стерическим причинам не могут покинуть гидрогелевый матрикс. В то же время в слабокислой среде происходит протонизация карбоксильных групп, высвобождение положительно заряженных адсорбатов и коллапс гидрогеля для обеспечения его электронейтральности.

Полученные в сорбционных экспериментах результаты были проиллюстрированы на примере сульфата меди и МС спектрами диффузного отражения (ДО). Расположенные на границе видимой и ультрафиолетовой области спектры акриламидного гидрогеля АА–АК после адсорбции катиона меди или МС, а также после их десорбции представлены на рис. 2. Спектральные рисунки, демонстрирующие изменение концентрации МС при взаимодействии с гидрогелем, подобны, что характерно для всех спектров, кроме прямолинейного исходного (см. кривую 1 на рис. 2, а и б). На спектре гидрогеля с адсорбированным МС, а также после его десорбции (см. кривые 2–4 на рис. 2, а) наблюдаются широкие бесструктурные полосы отражения с максимумами при 620 и 660 нм соответственно, которые отсутствуют на спектре исходного гидрогеля (см. кривую 1 на рис. 2, а). Вместе с тем на спектрах, ха-

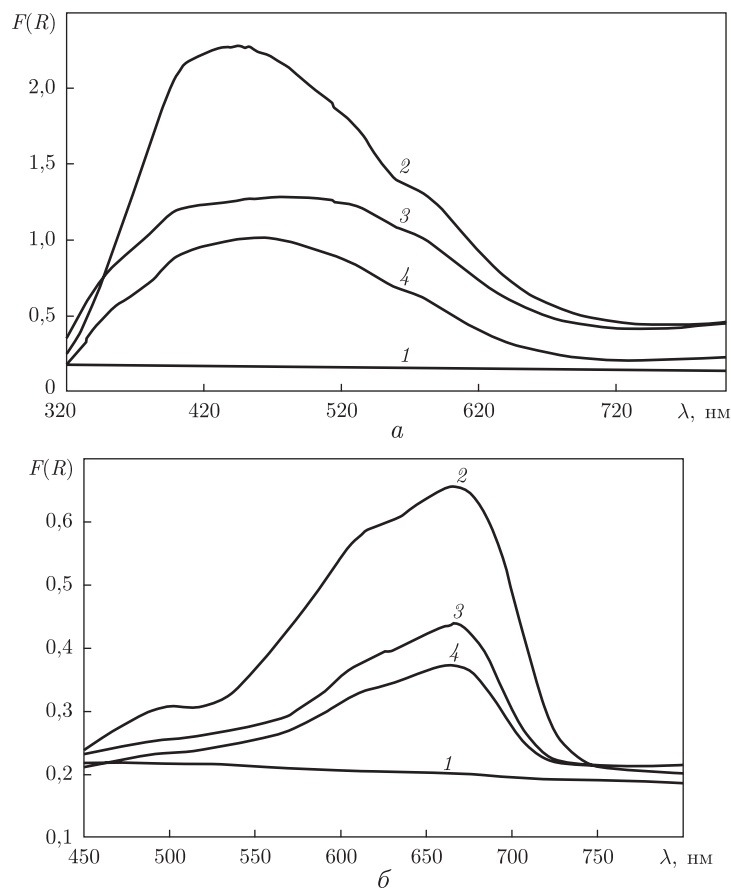


Рис. 2. Спектры диффузного отражения исходного гидрогеля (1), гидрогеля, насыщенного сорбатом (2), его же после десорбции при pH 6,5 (3) и pH 4,0 (4).
a — Сорбат меди; *б* — сорбат МС

рактически десорбцию МС при различных значениях pH, наблюдается заметное ослабление интенсивности полос отражения в отличие от спектра гидрогеля с адсорбированным МС, что свидетельствует об уменьшении концентрации адсорбата. Максимальное ослабление амплитуды полос и соответственно десорбции отмечены при pH 3,8 (см. кривую 4 на рис. 2, *a*). Общий вид спектров ДО катиона меди, характеризующих как адсорбцию металла, так и его десорбцию с гидрогелевого носителя, подобен описанным выше для МС (см. *б* на рис. 2). Такой характер спектральных кривых свидетельствует о сложном механизме адсорбционного процесса и существенной роли электростатического кулоновского взаимодействия по сравнению с вандерваальсовым.

При анализе структурно-механических свойств акриламидного гидрогеля в качестве объектов сравнения были использованы: природная почва — среда, которую предполагается заместить изучаемым гидрогелем, и песок (производное кварца) — один из наиболее прочных материалов. Основные реологические параметры изученных сорбентов (синтетического и природного) сведены в табл. 1. По всем изученным параметрам максимальные прочностные характеристики обнаружены у акриламидного гидрогеля, что особенно выражено при сравнении параметра межчастичного взаимодействия, который у гидрогеля на порядок выше, чем у песка, и на два порядка, чем у почвы.

Таблица 1. Реологические параметры гидрогеля и природных дисперсий

Образец	d , мм	W , %*	P_c , Па	η , Па · с	F , Н
Гидрогель	0,2	90	449,5	60,9	$2,7 \cdot 10^{-5}$
Песок	0,05	26	186,5	14,2	$8,8 \cdot 10^{-6}$
Природная почва	0,06	33,6	74	8,7	$2,78 \cdot 10^{-7}$

* W — влажность, определяемая в процентах.

Таким образом, гидрогель на основе акриламида и акриловой кислоты обладает высокой сорбционной активностью в отношении веществ различной природы, способен достаточно прочно их удерживать в гидрогелевом матриксе, а структурно-механические свойства позволяют длительно использовать его в качестве сорбента для очистки воды и почвообразующего субстрата.

1. Аскадский А., Хохлов А. Введение в физикохимию полимеров. – Москва: Науч. мир, 2009. – 384 с.
2. Samchenko Yu., Ulberg Z., Korotych O. Multipurpose smart hydrogel systems // Adv. Colloid and Interface Sci. – 2011. – **168**. – P. 247–262.
3. Smagin A., Shoba S., Kinjaev R. et al. Arid grow-ideal soil system. – Manama: MSU-press, 2005. – 144 p.
4. Никовская Г. Н., Годинчук Н. В., Керносенко Л. А. и др. Искусственные почвы на основе акриловых гидрогелей // Доп. НАН України. – 2012. – № 8. – С. 97–101.
5. Coskun R., Soykan C., Sacak M. Adsorption of copper (II), nickel (II) and cobalt(II) ions from aqueous solution by methacrylic acid/acrylamide monomer mixture grafted polyfiber // Separ. and Purific. Technol. – 2006. – **49**. – P. 107–114.
6. Никовская Г. Н., Годинчук Н. В., Самченко Ю. М. и др. Очистка водных растворов от тяжелых металлов гидрогелями // Химия и технология воды. – 2011. – **33**, № 6. – С. 569–680.
7. Никовская Г. Н., Годинчук Н. В., Керносенко Л. А. и др. Наногелевые материалы для искусственной почвы // Наноструктур. материаловедение. – 2012. – № 1. – С. 46–53.
8. Солдатов В. С., Перышкина Н. Г., Хорошко И. Г. Ионитные почвы. – Минск: Наука и техника, 1978. – 420 с.
9. Мухтарова С. Э., Кривошепов А. Ф., Ким В. Е. Применимость реологических моделей течения к стеарат-стабилизированным эмульсиям // Коллоид. журн. – 2004. – **66**, № 1. – С. 126–129.
10. Николенко Н. В., Масюта З. В., Тулюпа Ф. М. Адсорбция метиленового синего на силикагеле // Укр. хим. журн. – 2001. – **67**, № 3. – С. 24–27.
11. Cavus S., Gurdag G., Sozgen K. et al. The preparation and characterization of poly(acrylic acid-co-methacrylamide) gel and its use in the non-competitive heavy metal removal // Polym. Adv. Technol. – 2009. – **20**(3). – P. 165–172.
12. Tomida T., Hamaguchi K., Tunashima S. et al. Binding properties of a water-soluble chelating polymer with divalent metal ions measured by ultrafiltration poly(acrylic acid) // Industr. & Eng. Chem. Res. – 2001. – **40**. – P. 3557–3562.
13. Bajray S. K., Chang N., Mahendra M. The adsorbitive removal of cationic dye from aqueous solution using poly (methacrylic acid) hydrogels: Part 1, equilibrium studies // Int. J. Environment. Sci. – 2012. – **2**, No 3. – P. 1609–1615.

Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 01.08.2014

Л. О. Керносенко, Г. М. Ніковська, Н. В. Годинчук, А. В. Панько

Адсорбційні та реологічні властивості акриламідного гідрогелю

Вивчено взаємодію речовин різної природи — металів (у формі катіонів, аніонів, органічних комплексів), органічного катіонного барвника метиленового синього — з гідрогелем на основі кополімеру акриламідну та акрилової кислоти. Встановлено загальні закономірності ефективної сорбції гідрогелем вивчених речовин та їх незначної десорбції. Ступінь адсорбції виявилась максимальною у позитивно заряджених сорбатів, а десорбції — у негативно заряджених і незаряджених субстратів. У реологічних дослідках показано високу механічну міцність акриламідного гелю порівняно з піском та природним ґрунтом.

L. A. Kernosenko, G. N. Nikovskaya, N. V. Hodinchuk, A. V. Panko

Adsorption and rheological properties of acrylamide hydrogel

The interaction of various substances such as metals (in the form of cations, anions, organic complexes) and methylene blue (organic cationic dye) with hydrogel on the base of the copolymers of acrylamide and acrylic acid is studied. General regularities of the adsorption efficiency of these compounds by hydrogel and their rather low desorption are found. It is established that the positively charged sorbates show a better adsorption and a more slight desorption than negatively charged and uncharged substrates. Rheological experiments have shown that acrylamide hydrogel reveals a higher mechanical strength than natural soil and sand.