



<https://doi.org/10.15407/polymerj.45.02.114>  
УДК 678.664:661.183:549.525

**І.М. БЕЙ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
e-mail: irynabei@meta.ua  
ORCID: 0000-0001-5618-3043

**А.М. ПИЛИПЕНКО,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
ORCID: 0000-0003-0538-1386

**О.В. СЛІСЕНКО,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
ORCID: 0000-0003-2973-6671

**В.Л. БУДЗІНСЬКА,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
ORCID: 0000-0002-8616-0747

**О.Л. ТОЛСТОВ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
ORCID: 0000-0001-6016-9308

## **СТРУКТУРНІ ТА ІОНООБМІННІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТНИХ ГІДРОГЕЛІВ НА ОСНОВІ ЗШИТОГО КОПОЛІМЕРУ ПОЛІ(АКРИЛАМІД-КО-2- ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТ), НАПОВНЕНИХ ШАРУВАТИМ ПОДВІЙНИМ ГІДРОКСИДОМ $\text{Ni}_x\text{Al}_{(1-x)}(\text{OH})_y$**

*Методом in situ синтезовано композитні полімерні сорбенти з властивостями гідрогелів шляхом полімеризації суміші акриламід (ААм), 2-гідроксіетилметакрилату (2ГЕМА) та зшиваючого агента N,N'-метиленбісакриламід у вільнорадикальним механізмом за наявності дисперсії попередньо отриманого нікель-алюмінієвого шаруватого подвійного гідроксиду (NiAl-ШПГ). Вміст активного наповнювача NiAl-ШПГ у полімерній матриці варіювали від 30 до 70 мас. %. Встановлено, що високий рівень наповнення композиту спричиняє закономірне зниження молекулярної рухливості ланцюгів кополімерної матриці та відповідне зниження температури початку склування полімерної складової. Результати термічного аналізу полімерних композитів вказують на високий рівень гідрофільності полімерної матриці та високу енергію сольватації полярних груп матриці молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , оскільки повільна дегідратація сорбованої вологи відбувається до температури 200–210 °С. В цьому діапазоні температур також спостерігається дегідратація та зміна структури термічно лабільного наповнювача. Подальше зростання температури викликає руйнування матриці полі(ААм-ко-2ГЕМА), а за температур вище 400 °С відмічено прояв хімічної активності наповнювача щодо органічних складових матриці та його каталітичної активності. Встановлено, що введення аніоноактивного NiAl-ШПГ до гідрофільної полімерної матриці надає отриманим композитним сорбентам здатність ефективно поглинати з водного середовища забруднювачі аніонної природи, до яких полімерна матриця інертна. Встановлено, що максимальна сорбційна ємність композитних сорбентів щодо модельного забруднювача – аніонного барвника метилового оранжевого становить 11,40  $\mu\text{моль/г}$  за вмісту наповнювача 70 мас. %. У той же час сорбційна ємність NiAl-ШПГ у складі композитних сорбентів знижується з 25,7 до 16,6  $\mu\text{моль/г}$  при зростанні вмісту наповнювача до 70 мас. % як*

Цитування: Бей І.М., Пилипенко А.М., Слісенко О.В., Будзінська В.Л., Толстов О.Л. Структурні та іоннообмінні характеристики композитних гідрогелів на основі зшитого кополімеру полі(акриламід-ко-2-гідроксіетилметакрилат), наповнених шаруватим подвійним гідроксидом  $\text{Ni}_x\text{Al}_{(1-x)}(\text{OH})_y$ . *Полімерний журнал*. 2023. 45, № 2. С. 114—124. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.02.114>

результат агрегаційних процесів між частинками наповнювача під час формування полімерних композитів. З метою перевірки можливості багаторазового використання композитних сорбентів була оцінена їхня здатність до регенерації. Встановлено, що методом аніонного обміну з використанням екологічно безпечного елюента – водного розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , що не змінює будову активного наповнювача, можна досягти ефективності регенерації до 80 %. Результати роботи свідчать про можливість практичного використання отриманих сорбентів для очищення забруднених промислових стоків.

**Ключові слова:** поліакрилати, полімерні композити, гідрогелі, шаруваті подвійні гідроксиди, сорбція, аніонний обмін, властивості.

## Вступ

Природні та синтетичні шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ), належать до класу некремнійвмісних мінеральних оксидів і гідроксидів. За своїми фізичними та хімічними властивостями дуже подібні до глинистих мінералів, оскільки мають шарувату будову, характеризуються широким діапазоном хімічного складу, як результат ізоморфного заміщення катіонів металів, та змінною величиною густини заряду поверхневого шару [1–3]. Саме завдяки цьому вони мають іонно-обмінні властивості, реакційно здатний міжшаровий простір, набухають у воді, а також подібні до глин за реологічними та колоїдними властивостями. Оскільки ці мінерали мають здатність саме до аніонного обміну, їх дуже часто називають «аніонні глини».

Іонно-обмінні властивості ШПГ надають цим матеріалам великого практичного значення – уможливають широке використання їх як сорбентів для вилучення іонів металів, органічних забруднювачів або токсинів, а також для очищення води. Водночас безпосереднє використання дисперсних ШПГ як сорбентів має ряд технологічних обмежень. Зокрема мова йде про відділення сорбенту від очищеного середовища, оскільки, як було зазначено раніше, мають високу здатність до утворення колоїдних систем. Одним зі шляхів вирішення цієї проблеми може бути створення сорбентів на основі полімерних гідрогелів, наповнених синтезованими ШПГ, які матимуть високий ступінь гідрофільності, механічну міцність і стабільність, а також покращені технологічні властивості. Таким чином гідрофільна полімерна матриця буде носієм сорбенту, що полегшить його відділення від водних середовищ після завершення циклу очищення, порівняно із застосуванням чистого ШПГ, а високий ступінь набухання гелю та покращені транспортні

властивості забезпечать дифузію сорбату і його взаємодію з поверхнею активного наповнювача, іммобілізованого в полімерній матриці, та, як результат, ефективно вилучення іонів і заряджених молекул із розчину.

Як уже було зазначено, однією з головних умов забезпечення ефективної роботи сорбенту в наповнених гідрогелях є високий ступінь гідрофільності полімерної матриці. Одним із лідерів за величиною ступеня водопоглинання є полімерні гідрогелі на основі поліакриламідів, ступінь водопоглинання яких може досягати 2000 % залежно від щільності полімерної сітки та наявності певної сукупності полярних функціональних фрагментів [4, 5]. Водночас недоліком таких гідрогелів у деяких випадках є низькі механічні властивості. Особливо це помітно за високих ступенів набухання, оскільки напруження, що виникають при цьому в гелі, здатні руйнувати міжмолекулярні зв'язки, що викликає порушення цілісності матеріалу. З метою покращення механічних властивостей таких матеріалів синтезують кополімерні гідрогелі, комбінуючи високополярні гідрофільні мономери з менш полярними комономерами, а також вводячи в полімерні ланцюги інші функціональні групи [6]. Зазначається, що такий молекулярний дизайн призводить до певного зниження ступеня водопоглинання полімерної матриці, але надає отриманим гелям потрібні експлуатаційні властивості – міцність та еластичність у вихідному та гідратованому стані, задовільні транспортні характеристики.

У цій роботі як матрицю для наповнених гідрогелів було обрано кополімер акриламідів (ААм) та 2-гідроксіетилметакрилату (2ГЕМА). Як активний наповнювач використали попередньо отриманий шаруватий подвійний гідроксид  $\text{Ni}_x\text{Al}_{(1-x)}(\text{OH})_y$ . В результаті іммобілізації високодисперсного синтетичного ШПГ у гідрофільній полімерній матриці було отримано композитні гідрогелі, вивчено їхні структурні

та термічні характеристики, а також перевірено сорбційні властивості щодо типових водорозчинних барвників як модельних забруднювачів водних середовищ.

## Експериментальна частина

### Вихідні матеріали

Як мономери для синтезу гідрофільної полімерної матриці було використано акриламід (ААм; >99 %, Merck) і 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА, >97 %, Merck). Як зшиваючий агент використовували N,N-метилен-біс(акриламід) (БААм, 99 %, Merck). Ініціатором полімеризації за вільнорадикальним механізмом був амоній персульфат  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (АПС, 97 %, Китай).

Для синтезу сорбційно активного наповнювача – нікель-алюмінієвого шаруватого подвійного гідроксиду (NiAl-ШПГ) використовували нікель нітрат  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 95 %, Китай) та алюміній нітрат  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 95 %, Китай). Натрій карбонат  $(\text{Na}_2\text{CO}_3$  б/в, 97 %, Китай) та натрій гідроксид (NaOH, 97 %, Іспанія) були використані як джерело протіонів ШПГ і регулятор рН середовища відповідно.

Як розчинник для синтезу наповнювача та кополімерного гідрогелю використовували дистильовану воду. Барвник метиловий оранжевий (МО) в основній формі використовували як модельну речовину для дослідження сорбційної ємності наповнених полімерних гідрогелів.

### Синтез NiAl-ШПГ

Синтез ШПГ на основі нікелю та алюмінію проводили за загальною методикою синтезу алюмінійвмісних ШПГ [1–3]. Згідно з методикою, до 1 М розчину натрій карбонату при постійному енергійному перемішуванні додавали суміш розчинів нікель нітрату та алюміній нітрату безперервно контролюючи рН реакційного середовища. Концентрації розчинів солей підбирали таким чином, щоб співвідношення  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  та  $\text{Al}(\text{OH})_3$  у ШПГ становило 2:1 моль/моль. Рівень рН реакційного середовища підтримували близько 10 шляхом додавання відповідної кількості 2 М розчину NaOH. Після завершення додавання суміші солей полівалентних металів отриману суспензію витримували спочатку впродовж 6 год при постійному перемішуванні за температури 85 °С для завершення процесів форму-

вання структури ШПГ. Отриманий осад ШПГ витримували ще не менше 12 год за кімнатної температури за статичних умов, після чого багаторазово промивали дистильованою водою за допомогою центрифугування до отримання нейтрального значення рН промивних вод.

### Синтез високонаповнених композитних сорбентів

Наповнені гідрогелі за вмісту 30, 50 і 70 мас. % ШПГ у перерахунку на суху речовину отримували за такою методикою. До водного розчину мономерів ААм і 2ГЕМА, взятих за співвідношення 5:1 моль/моль, додавали зшиваючий мономер БААм із розрахунку 5 мас. % від маси мономерів. Після повного розчинення БААм до отриманого розчину вводили розраховану кількість ШПГ і ретельно диспергували до рівномірного розподілу наповнювача в розчині мономерів. До отриманої суспензії додавали водний розчин ініціатора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  із розрахунку 3 мас. % ініціатора від маси мономерів. Після введення ініціатора реакційне середовище нагрівали до температури 70 °С за умови малоінтенсивного перемішування (для попередження осадження наповнювача) в низьков'язкому розчині мономерів. Після досягнення точки гелю перемішування зупиняли і витримували отриманий полімерний гель за вказаної температури впродовж 2 год для завершення процесів полімеризації і стабілізації структури гелю. Як зразок порівняння за описаною методикою також було отримано ненаповнені гідрогелі – гомополімер ПААм і кополімер полі(ААм-ко-2ГЕМА). Для запобігання впливу набухання гелів у розчині барвника на кількісні показники сорбції барвника з модельного розчину, а також для видалення побічних продуктів і низькомолекулярних реагентів, що не брали участь у реакції, всі зразки гелів попередньо витримували у дистильованій воді для досягнення рівноважного набухання. Отримані гідрогелі зберігали у герметичному посуді для запобігання їх висихання.

### Методи дослідження

Для дослідження теплофізичних і термічних властивостей синтезованих вихідних і наповнених гідрогелів зразки сушили до постійної маси за температури 60 °С. Для вивчення впливу складу полімерних гідрогелів на їх фазову структуру та молекулярну мобільність зразки досліджували методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) за допомогою

калориметра DSC Q2000 (TA Instruments) в інертному середовищі ( $N_2$ ) за швидкості нагрівання  $20^\circ/\text{хв}$ . Верхня межа температурного інтервалу зумовлена початком термічної деградації складових досліджуваних зразків.

Термічну поведінку синтезованих полімерних гідрогелів, наповнених шаруватим подвійним гідроксидом NiAl-ШПГ досліджували за допомогою термогравіметричного аналізу (ТГА) на приладі TGA Q-500 (TA Instruments). Термограми втрати маси в середовищі повітря реєстрували в інтервалі температур від  $20$  до  $700^\circ\text{C}$  за швидкості нагрівання  $20^\circ\text{C}/\text{хв}$ .

Кінетику сорбції/десорбції композитних гідрогелів досліджували за ізотермічних умов із використанням розчину метилового оранжевого (МО) як модельного водорозчинного барвника аніонної природи. Вихідна концентрація водного розчину МО становила  $0,05\text{ мМ}$ . Концентрацію розчину сорбату через певні проміжки часу сорбції/десорбції визначали за даними УФ-вид спектроскопії за результатами вимірювання величини абсорбції ( $A$ ) розчину при використанні УФ-спектрофотометра ULAB 102 за довжини хвилі  $475\text{ нм}$ . За результатами фотометричних вимірювань були розраховані відносна частка видаленого з розчину барвника ( $w_{\text{МОадс}}, \%$ ), сорбційна ємність композитного сорбенту ( $\chi_{\text{комп}}, \mu\text{моль/г}$ ) і сорбційна ємність NiAl-ШПГ у складі композитів ( $\chi_{\text{ШПГ}}, \mu\text{моль/г}$ ).

Для визначення ступеня десорбції барвника з сорбенту як робочий розчин було використано  $10\text{ мМ}$  розчин натрій карбонату. Вміст МО в досліджуваному середовищі після десорбції визначали методом спектрофотометрії як описано вище. Десорбцію барвника проводили таким чином. Зразок гідрогелю, після досягнення стану рівноважного насичення, заливали  $50\text{ мл}$  розчину натрій карбонату, витримували певний проміжок часу до встановлення рівноваги, вимірювали концентрацію барвника в розчині, замінювали новою порцією розчину елюенту та процедуру повторювали. Процес десорбції зупиняли за досягнення робочими розчинами в рівноважному стані  $A = 0,025$ .

## Результати досліджень та їх обговорення

Оптимальна будова композитних полімерних сорбентів, що містять наповнювачі актив-

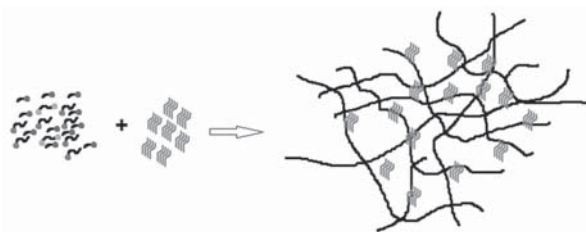


Рис. 1. Схема синтезу композитних сорбентів

ного типу, передбачає рівномірний розподіл сорбційно активної складової (неорганічного дисперсного сорбенту) в полімерній матриці, оскільки саме ця будова забезпечуватиме рівномірний доступ сорбату до поверхні дисперсних частинок сорбенту, задовільну проникність (швидкість дифузійні крізь полімерну матрицю) та інші експлуатаційні, зокрема фізико-механічні, властивості. Оптимальним способом досягнення цього є структурування композитного матеріалу *in situ* шляхом термічно ініційованої полімеризації суміші мономерів (ААм, 2ГЕМА та БААм) у розчині за вільнорадикальним механізмом за наявності частинок рівномірно диспергованого сорбенту-наповнювача. Результатом цього є формування полімерної матриці з рівномірно розподіленим активним наповнювачем (рис. 1).

Для дослідження структурних характеристик і молекулярної мобільності полімерних матриць, як поліААм та полі(ААм-ко-2ГЕМА),

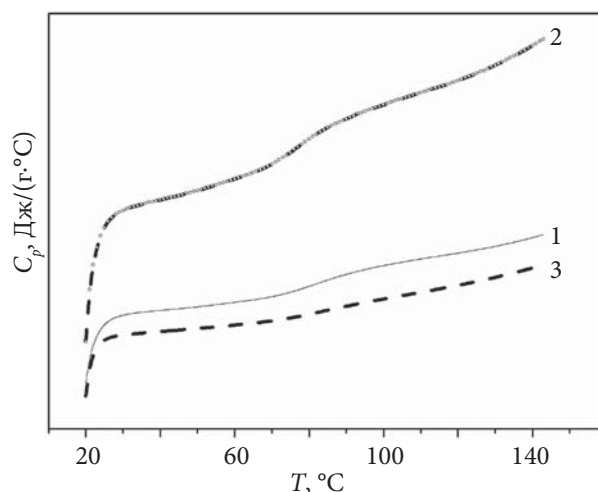


Рис. 2. Вплив складу на температурну залежність теплоємності полімерних матриць і композитів: поліААм (1); полі(ААм-ко-2ГЕМА) (2); полі(ААм-ко-2ГЕМА)/ШПГ = 70/30 мас. (3)



Таблиця 1. Окремі параметри термічного розкладання полімерних матриць, композитних сорбентів і NiAl-ШПГ

Зразок	Вміст ШПГ, мас. %	$T_{5\%}$ , °C	Температура (інтервал) деструкції ( $T_d$ ), °C				Коксовий залишок, мас. %
			$T_{d1}$ , °C	$T_{d2}$ , °C	$T_{d3}$ , °C	$T_{d4}$ , °C	
ПоліААм	-	160	185, 223	314	421	652	0
Полі(ААм-ко-2ГЕМА)	-	185	229	315	370–450	585	0
Полі(ААм-ко-2ГЕМА)/ШПГ	30	162	179	266	350–400	465	19
Полі(ААм-ко-2ГЕМА)/ШПГ	50	178	238	282	373	423	30
Полі(ААм-ко-2ГЕМА)/ШПГ	70	141	-	279	387	-	44
NiAl-ШПГ	-	107	199	301	337	-	63

а також наповненого композиту полі(ААм-ко-2ГЕМА)/ШПГ залежно від їх складу, зазначені зразки було досліджено методом ДСК (рис. 2). Як видно з наведених даних, використання зшиваючого мономеру БААм при одержанні гідрогелевих матриць сприяє порушенню щільної сітки водневих зв'язків у високополярному гомополімері [7, 8] і викликає появу нетипового релаксаційного переходу за  $T_c = 82$  °C ( $\Delta C_p = 0,185$  Дж/(г·°C); рис. 2, крива 1), оскільки вихідний поліААм має температуру склування вище 150 °C (початок релаксації можна побачити у високотемпературній області термограми). Введення в матрицю менш полярного ГЕМА сприяє додатковому зменшенню щільності сітки водневих зв'язків і підвищенню молекулярної мобільності та еластичності фрагментів матриці. Як результат можна спостерігати зниження низькотемпературної температури склування кополімерної

матриці полі(ААм-ко-2ГЕМА) до 77 °C та зростання величини стрибка теплоємності майже в 1,7 раза (до 0,308 Дж/(г·°C)), а також зсув у низькотемпературну область температури склування фрагментів поліААм (початок його можна спостерігати на термограмі (рис. 2, крива 2). Водночас, введення в матрицю високодисперсного наповнювача призводить до істотного обмеження молекулярної рухливості матриці, що видно на термограмі композиту (рис. 2, крива 3) за зростанням температури склування до 84–85 °C та виродженням цього стрибка теплоємності до  $\Delta C_p = 0,082$  Дж/(г·°C). Подібні особливості фазової поведінки типові для високонаповнених композитів за вмісту наповнювача вище 10 %. Але висока здатність полярних груп матриці до сольватації та руйнування міжланцюгових водневих зв'язків у процесі дифузії розчинника (води) в об'єм полімерної матриці сприяє формуванню струк-

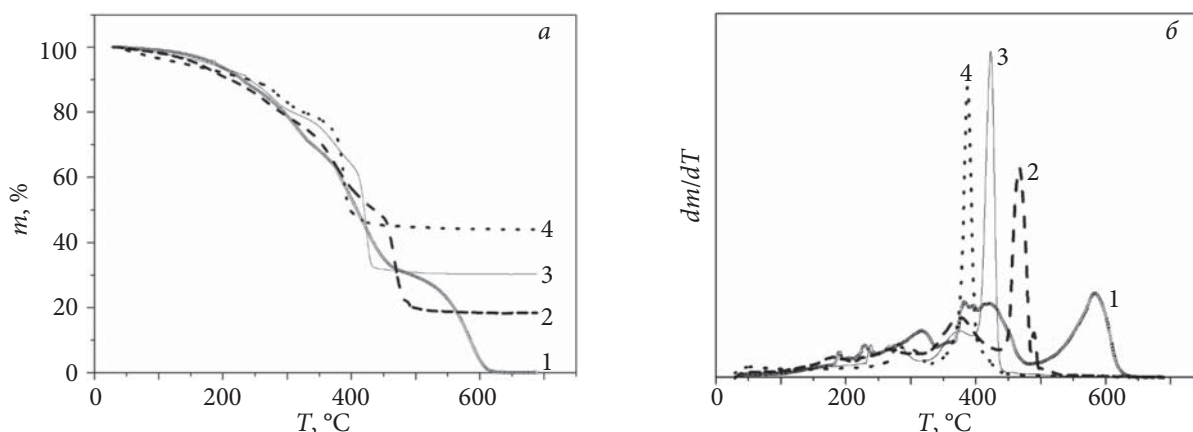


Рис. 3. Температурна залежність втрати маси (а) та швидкості втрати маси (б) композитними сорбентами: полі(ААм-ко-2ГЕМА)/ШПГ за вмісту наповнювача: 0 (1); 30 (2); 50 (3) та 70 мас. % (4)

тури з істотним внутрішнім вільним об'ємом і покращенню транспортних властивостей при використанні композиту як сорбенту.

Експериментальні залежності втрати маси та диференційованої втрати маси від температури для вихідної полімерної матриці полі(ААм-ко-2ГЕМА) та кополімеру, наповненого різною кількістю ШППГ, подані на рис. 3. Температури максимальної швидкості термічного розкладання окремих стадій деструкції композитів, а також температура втрати 5 % маси зразка та маса коксового залишку наведені в табл. 1.

Як видно, термічна деструкція ПААм відбувається у кілька стадій. В діапазоні температур 100–220 °С видалається волога, сорбована полімерною матрицею з високою щільністю полярних амідних груп [7, 9, 10]. Втрата маси на цій стадії становить близько 18 %. У подальшому, в температурному діапазоні 230–330 °С починається розклад термічно нестабільних фрагментів вінілових полімерів з підвищеною часткою О-вмісних функціональних груп та амідних зв'язків [7–10]. За вищих температур для поліААм спостерігається ще дві стадії розкладання, при цьому в діапазоні 350–460 °С, типовому для більшості поліолефінів і вінілових полімерів, відбувається карбонізація полімерних ланцюгів з утворенням поліциклічних фрагментів складної будови, які за температури, вище 490 °С, повністю руйнуються та окиснюються до  $\text{CO}_2$  та інших низькомолекулярних сполук із подальшим їх видаленням з вимірювальної камери. Саме тому при термічному розкладанні поліААм утворення коксового залишку не відбувається.

Спираючись на літературні джерела [11], термоокиснювальна деструкція гомополімеру полі2ГЕМА, за відсутності сорбованої води, відбувається в одну стадію в інтервалі температур 350–460 °С, з максимальною швидкістю розкладання за температури близько 420 °С. Це дає підстави вважати, що використання 2ГЕМА як комономеру не повинно істотно змінити характер деструкції полімерної матриці. Дійсно, на термограмі полі(ААм-ко-2ГЕМА), так само як і для поліААм, можна виділити чотири стадії термічного розкладання. Температури максимальної швидкості деструкції на перших двох, як видно з табл. 1, практично не відрізняються від поліААм, проте у високо-температурній області спостерігаються деякі

зміни температури максимумів деструкції, що викликано появою в хімічній структурі матриці термолабільних оксіетиленових бічних груп. Оскільки хімічна природа матриці при введенні 2ГЕМА змінюється неістотно, за описаних умов термогравіметричного аналізу кополімеру полі(ААм-ко-2ГЕМА), зшитий БААм, розкладається повністю, не утворюючи коксового залишку.

Як було досліджено раніше [12], деструкція шаруватих подвійних гідроксидів відбувається у дві стадії. В інтервалі температур до 250 °С спостерігається дегідратація поверхні частинок ШППГ і міжшарового простору з максимумом за температури 199 °С. З подальшим зростанням температури в інтервалі 250–450 °С відбувається деструкція гідроксидних шарів і руйнування аніонів міжшарового простору, що відображається на похідних термограм у цьому інтервалі температур появою двох максимумів. Внаслідок деструктивних процесів утворюється змішаний оксид, маса якого становить близько 63 % від початкової маси зразка ШППГ.

При детальному дослідженні термічної поведінки композитних зразків полі(ААм-ко-2ГЕМА)/ШППГ введення наповнювача до полімерної матриці та збільшення його вмісту призводить до поступового виродження інтенсивності внеску деструкції полімерної матриці до загальної картини термоокиснювальної деструкції та посилення впливу наявності наповнювача. Як результат, за вмісту наповнювача 30 і 50 мас. %, положення максимумів швидкості деструкції полімерної складової зсувається у низькотемпературну область. А за максимального вмісту наповнювача (70 мас. %) виокремити внесок деструкції полімерної складової майже неможливо через суперпозицію термоокиснювального руйнування матриці та деградації основної складової композиту – наповнювача NiAl-ШППГ. Але можна зазначити, що за наявності наповнювача та внаслідок окиснювальної дії оксидів металів, що утворюються при прожарюванні ШППГ, і каталітичної дії іонів  $\text{Ni}^{2+}$  розклад полімеру відбувається за нижчих температур і за більшої швидкості [13]. Як видно з поданих у табл. 1 даних, зі збільшенням вмісту наповнювача в композиті маса коксового залишку збільшується. При цьому, якщо за вмісту 70 мас.% NiAl-ШППГ у

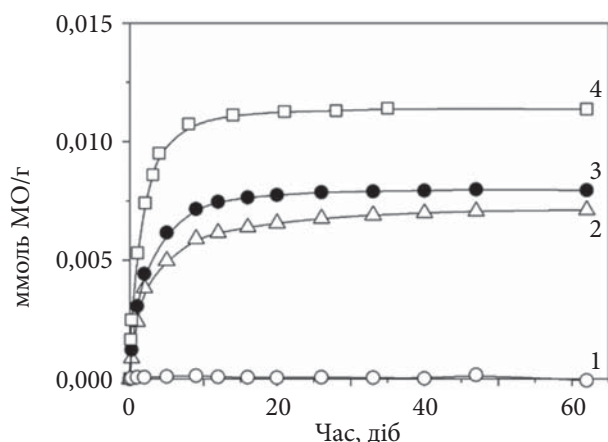


Рис. 4. Кінетика поглинання МО композитними сорбентами за вмісту NiAl-ШППГ: 0 (1); 30 (2); 50 (3) та 70 мас. % (4)

композиті маса коксового залишку стехіометрично збігається з даними з розкладу чистого наповнювача, то для композитів за меншого вмісту NiAl-ШППГ, маса залишку помітно відрізняється, що свідчить про участь наповнювача в високотемпературних процесах перетворення карбонвмісних речовин.

Окремо варто відмітити такий важливий параметр термічної поведінки полімерних композитів як температура 5 % втрати маси, який часто використовується для визначення потенціалу практичного застосування полімерних матеріалів [14]. Так, хоча температура 5 % втрати маси для досліджуваних наповнених композитів знижується майже на 40 °С за максимального вмісту наповнювача у порівнянні з вихідним кополімером полі(ААм-ко-2ГЕМА), слід враховувати, що втрати маси на цій стадії пов'язані з дегідратацією зразка, а не з руйнуванням хімічних зв'язків ланцюгів матриці або

дегідратацією наповнювача в композиті. Крім того, оскільки температурний діапазон експлуатації традиційних сорбентів для очищення водних середовищ значно нижче температур хімічної деструкції компонентів досліджуваних систем, зниження показника  $T_{5\%}$  за наявності наповнювача не обмежує використання отриманих композитних матеріалів у вигляді гідрогелів для очищення води від забруднювачів.

Для визначення ефективності використання високонаповнених композитних гідрогелів як сорбентів для видалення забруднювачів аніонної природи з водних середовищ було досліджено кінетику сорбції отриманими матеріалами барвника метилового оранжевого (рис. 4, табл. 2). Для коректного порівняння експериментальних результатів кількість поглиненого МО наведено в перерахунку на масу сухого зразка. Як видно з наведених даних, ненаповнений гідрогель полі(ААм-ко-2ГЕМА) практично не поглинає барвник із розчину (рис. 4, крива 1), що свідчить про відсутність поглинання МО полімерною матрицею, яка не містить аніоноактивних функціональних груп, а також про відсутність впливу інших типів взаємодій на «фіксацію» молекул барвника ланцюгами матриці. Головною причиною цього є висока енергія сольватації полярних функціональних груп матриці молекулами розчинника (води), що значно перевищує енергію взаємодій між амідними та оксіетильними групами кополімеру та молекулами МО, а також утворення щільної сітки водневих зв'язків між ними. Тобто, на зменшення концентрації МО в розчині має вплив виключно процес адсорбції органічних молекул активним наповнювачем.

Дійсно, можна спостерігати, що зі збільшенням вмісту наповнювача NiAl-ШППГ у композиті

Таблиця 2. Параметри сорбції барвника МО композитними сорбентами

Зразок	6 год			60 діб		
	$w_{\text{МОадс}}^{\text{с}}$ %	$\chi_{\text{комп}}^{\text{с}}$ ммоль/г	$\chi_{\text{ШППГ}}^{\text{с}}$ ммоль/г	$w_{\text{МОадс}}^{\text{с}}$ %	$\chi_{\text{комп}}^{\text{с}}$ ммоль/г	$\chi_{\text{ШППГ}}^{\text{с}}$ ммоль/г
Полі(ААм-ко-2ГЕМА)/ШППГ = 70/30 мас.	10,9	0,80	3,10	90,0	7,10	25,70
Полі(ААм-ко-2ГЕМА)/ШППГ = 50/50 мас.	14,9	1,23	2,60	96,4	7,95	16,70
Полі(ААм-ко-2ГЕМА)/ШППГ = 30/70 мас.	21,5	1,66	3,62	98,5	11,40	16,60

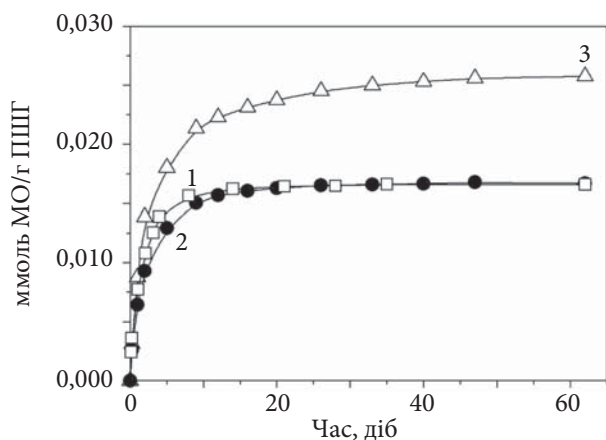


Рис. 5. Кінетика сорбції МО наповненими композитами в перерахунку на 1 г NiAl-ШПГ: полі(ААм-ко-2ГЕМА)/ШПГ = 30/70 мас. (1); полі(ААм-ко-2ГЕМА)/ШПГ = 50/50 мас. (2); полі(ААм-ко-2ГЕМА)/ШПГ = 70/30 мас. (3)

помітно зростає швидкість поглинання МО, про що свідчить зміна кута нахилу початкової ділянки кривих 2–4 (рис. 4), а також величина сорбційної ємності композитних сорбентів відносно МО (табл. 2) як на початкових стадіях сорбції (6 год), так і при досягненні рівноважного стану адсорбції (60 діб). Так, композитний сорбент, що містить максимальну кількість наповнювача (70 мас. %), поглинає 1,66 μмоль (6 год) і 11,4 μмоль (60 діб) барвника МО на 1 г композиту, тоді як для композитів за вмісту наповнювача 30 і 50 мас. % цей показник на початковій стадії майже у 1,5–2,0 рази менший.

Оскільки саме наповнювач забезпечує сорбцію барвника з водного середовища, для оцінки ефективності наповнення в складі композиту кількість сорбованого МО було перераховано на вміст сухого ШПГ у гелі. Відповідні кінетичні криві подано на рис. 5, а розраховані величини сорбційної ємності NiAl-ШПГ у складі композитних сорбентів наведено в табл. 2.

Порівняння кінетичних кривих, наведених на рис. 4 та 5, а також даних з табл. 2, дає змогу дійти висновку, що найбільш ефективне використання сорбційної ємності наповнювача NiAl-ШПГ при його введенні 30 мас. % у матрицю. Для цієї композиції досягається найвище значення сорбційної ємності наповнювача відносно МО – 25,70 μмоль на 1 г

NiAl-ШПГ. Зі збільшенням вмісту наповнювача його ефективність помітно знижується, про що свідчить зниження величини  $\chi_{\text{ШПГ}}$  до 16,6–16,7 μмоль на 1 г NiAl-ШПГ для композитних сорбентів за вмісту наповнювача 50 і 70 мас. %. Цей ефект можна пояснити високим рівнем агрегації частинок наповнювача за його дуже високої концентрації у вихідній дисперсії під час формування композиту, що зменшує доступність його поверхні для молекул МО.

Проте для визначення оптимального вмісту наповнювача в композитних сорбентах не достатньо брати до уваги виключно ефективність використання сорбційних властивостей NiAl-ШПГ. З погляду практичного застосування таких матеріалів для очищення водних середовищ більш важливим показником є ступінь очищення середовища від забруднювача, який можна визначити як відсоток вилученого забруднювача від його вихідного вмісту. Відповідні дані для досліджуваних систем подані в табл. 2. Як видно з отриманих експериментальних даних, збільшення вмісту наповнювача в композитних сорбентах забезпечує більш швидке та повне вилучення МО з водного розчину. Так, для композитного гідрогелю за максимального вмісту NiAl-ШПГ частка адсорбованого барвника вже за перші 6 год перевищує 20 % від його початкового вмісту у розчині, що помітно більше, ніж у композитів за вмісту наповнювача 50 і 30 мас. %. При цьому для гелю за вмісту NiAl-ШПГ 70 мас. % досягається практично повне вилучення барвника з розчину, оскільки залишкова кількість МО наприкінці експерименту становить лише

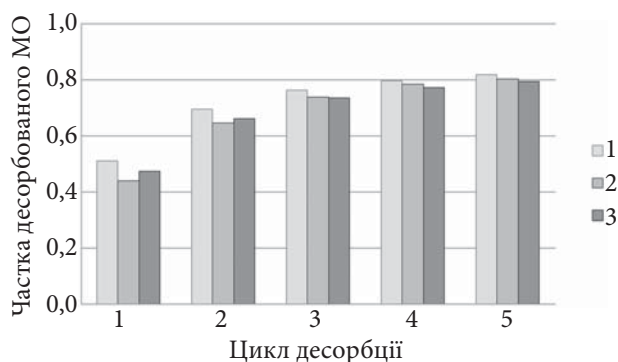


Рис. 6. Кінетика десорбції МО з композитних сорбентів за вмісту NiAl-ШПГ: 30 (1); 50 (2) та 70 мас. % (3)



1,5 % від вихідної величини. В той же час для композитного сорбенту за найменшого вмісту NiAl-ШПГ залишковий вміст МО у розчині досягає 10 %.

Одним із важливих завдань цього дослідження є визначення можливостей регенерації полімерних сорбентів та їх повторного використання з метою підвищення ефективності застосування таких матеріалів і зменшення об'ємів полімерних відходів. Для цього після завершення експерименту з сорбції МО було вивчено кінетику десорбції композитів, що містять адсорбований барвник. Залежність кумулятивного ступеня вилучення барвника МО від циклу десорбції подана на рис. 6. Кількість десорбованого МО розраховували для кожного зразка як частку від максимального сорбованого ним кількості барвника.

Як видно з даних, наведених на рис. 6, за вказаних умов аніонообмінної десорбції для всіх досліджуваних зразків, незалежно від їх складу, за п'ять циклів досягається практично 80 %-ве вилучення сорбованого МО зі зразків композитних гідрогелів незалежно від ступеня наповнення. При цьому близько половини МО десорбується вже за перший цикл аніонного обміну. Варто зазначити, що на початкових стадіях десорбції композит за мінімального вмісту NiAl-ШПГ швидше втрачає барвник, що може бути пов'язано як з його меншим абсолютним вмістом у зразку, так і покращеними дифузійними характеристиками. При цьому після третього циклу аніонного обміну подальше проведення десорбції не раціональне, оскільки приріст кількості вилученого МО при заміні робочого розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  не перевищує 2 %. Більш дієвим, на нашу думку, може бути збільшення концентрації робочого розчину з кожним новим циклом десорбції, що сприятиме зсуву рівноваги процесу сорбції/десорбції саме в напрямі десорбції, а отже і більш повному вилученню сорбованого барвника з композитного гідрогелевого сорбенту.

## Висновки

Отже, в роботі були отримані композитні полімерні гідрогелі на основі кополімеру акриламід і 2-гідроксіетилметакрилату, наповнені активним наповнювачем-сорбентом – синтетичним шаруватим подвійним гідроксидом нікелю(II) та алюмінію. Дослідження теплофізичних характеристик високонаповнених композитів за вмісту наповнювача 30–70 мас. % показало закономірне зниження молекулярної рухливості ланцюгів матриці під впливом високої концентрації наповнювача. Дані термічного аналізу вказують на можливість використання композитних сорбентів у широкому інтервалі температур, тоді як вище 200 °C спостерігається руйнування полімерної матриці, дегідратація та зміна структури активного наповнювача, а вище 400 °C – помічено прояв хімічної активності наповнювача щодо органічних складових матриці та його каталітичної активності. Введення аніоноактивного наповнювача до гідрофільної полімерної матриці надає їй здатності ефективно сорбувати з водного середовища забруднювачі аніонної природи, до яких, як було підтверджено експериментально, полімерна матриця інертна. За результатами досліджень встановлено, що максимальна сорбційна ємність композитних сорбентів щодо аніонного барвника метилового оранжевого становить 11,40  $\mu\text{моль/г}$ , що було досягнуто за вмісту наповнювача 70 мас. %. У той же час сорбційна ємність наповнювача у складі композитних сорбентів при зростанні його вмісту помітно знижується з 25,7 до 16,6  $\mu\text{моль/г}$  внаслідок агрегаційних процесів між частинками наповнювача під час формування композитів. Важливою характеристикою отриманих сорбційно активних матеріалів є їхня здатність до регенерації, що можна провести шляхом аніонного обміну, при цьому ефективність регенерації сягає 80 %.

## REFERENCES

1. Duan X., Evans D.G. Layered Double Hydroxides. – Amsterdam: Elsevier, 2006. DOI: 10.1007/b100426.
2. Forano C., Costantino U., Prévot V., Gueho C.T. Layered Double Hydroxides (LDH). – Amsterdam: Elsevier, 2013. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00025-0.
3. Starukh G., Rozovik O., Oranska O. Organo/Zn-Al LDH nanocomposites for cationic dye removal from aqueous media. *Nanoscale Research Letters*. 2016. **11**: 228. DOI: 10.1186/s11671-016-1402-0.

4. Rapado M., Peniche C. Synthesis and characterization of pH and temperature responsive poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-acrylamide) hydrogels. *Polímeros*. 2015. Vol. **25**, Iss. 6: 547–555. DOI: 10.1590/0104-1428.2097.
5. Ahmed E.M. *Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review*. *J. Adv. Res.* 2015. Vol. **6**, Iss. 2: 105–121. DOI: 10.1016/j.jare.2013.07.006.
6. Chauhan G.S., Chauhan S., Sen U., Garg D. Synthesis and characterization of acrylamide and 2-hydroxyethyl methacrylate hydrogels for use in metal ion uptake studies. *Desalination*. 2009. Vol. **243**: 95–108. DOI: 10.1016/j.desal.2008.04.017.
7. Moharram M.A., Allam M.A. Study of the interaction of poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-poly acrylamide) complex with bone powders and hydroxyapatite by using TGA and DSC. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. **105**: 3220–3227. DOI: 10.1002/app.26267.
8. Tomić S.Lj., Suljovrujić E.H., Filipović J.M. Biocompatible and bioadhesive hydrogels based on 2-hydroxyethyl methacrylate, monofunctional poly(alkylene glycol)s and itaconic acid. *Polym. Bull.* 2006. Vol. **57**: 6912–702. DOI: 10.1007/s00289-006-0606-3.
9. Leung W.M., Axelson D.E., Van Dyke J.D. Thermal degradation of polyacrylamide and poly(acrylamide-co-acrylate). *J. Polym. Sci. A*. 1987. Vol. **25**, Iss. 7: 1825–1846. DOI: 10.1002/pola.1987.080250711.
10. Slisenko O., Mamunya Ye. Novel highly hydrophilic organic/inorganic composites based on polyacrylamide and silica: synthesis strategy, structure and swelling behaviour. *J. Polym. Res.* 2019. Vol. **26**: 164 (9 p.). DOI: 10.1007/s10965-019-1823-4.
11. Demirelli K., Coşkun M., Kaya E. A detailed study of thermal degradation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate). *Polym. Degrad. Stab.* 2001. Vol. **72**, Iss. 1: 75–80. DOI: 10.1016/S0141-3910(00)00204-4.
12. Bei L., Slisenko O., Budzinska V., Tolstov O. Oderzhannia, strukturalni ta sorbtsiini kharakterystyky sharuvatykh podvinykh hidroksydiv  $M_xAl_y(OH)_z$  (de  $M=Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}$ ). *Nanosist. Nanomater. Nanotehnol.* 2023. **21**, no. 1: 99–111. DOI: <https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/index.html>.
13. Li B., Dong W., Ren Y., Feng A. Preparation and characterization of spherical nickel-doped carbonized resin as hydrogenation catalysts: II. Thermal decomposition of resin and preparation of metal-doped catalysts with different nickel loadings. *Carbon*. 2007. Vol. **45**, Iss. 6: 1219–1225. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.02.002.
14. Umar M., Ofem M.I., Anwar A.S., Salisu A.G. Thermogravimetric analysis (TGA) of PA6/G and PA6/GNP composites using two processing streams. *J. King Saud Univ. Eng. Sci.* 2022. Vol. **34**, Iss. 2: 77–87. DOI: 10.1016/j.jksues.2020.09.003.

Received 15.05.2023

I.M. Bei,

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine,  
e-mail: irynabei@meta.ua

A.M. Pylypenko,

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

O.V. Slisenko,

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

V.L. Budzinska,

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

O.L. Tolstov

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

#### STRUCTURE AND ANION-EXCHANGE PROPERTIES OF COMPOSITE HYDROGELS FROM CROSS-LINKED COPOLYMER POLY(ACRYLAMIDE-*co*-2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE) FILLED WITH DOUBLE LAYERED HYDROXIDE $Ni_xAl_{(1-x)}(OH)_Y$

Here the composite polymer sorbent hydrogels were synthesized by *in situ* technique via free radical polymerization of acrylamide (AAm), 2-hydroxyethyl methacrylate (2HEMA) and N,N'-methylene-bis(acrylamide) crosslinker mixture in the presence of as-prepared dispersion of nickel-aluminum layered double hydroxide (NiAl-LDH). A content of active NiAl-LDH filler in the polymer matrix was varied in a range of 30 – 70 wt.%. It was found a high filler content suppresses a molecular mobility of copolymer matrix chains and reduces a beginning of glass transition temperature of the polymer constituent. The results of thermal analysis of polymer composites demonstrate a high hydrophilicity level of polymer matrix and high solvation energy of polar functionalities by H<sub>2</sub>O molecules that was concluded from slow moisture elimination process while the temperature grows up to 200–210 °C. Additionally, a dehydration process and changes in a structure of thermally labile filler were also observed at the same temperature interval. At higher temperatures a thermal degradation of polymer poly(AAm-*co*-2HEMA) matrix is carried out. When a temperature overcomes 400 °C the partially changed filler demonstrates a chemical interaction with degraded organic constituents of the composites and defined catalytic activity as well. Studying sorption activity of the composites shown that introducing NiAl-LDH into hydrophilic polymer matrix provides anion-exchange activity to the composite sorbents and, correspondingly, the ability to eliminate the anionic contaminants from aqueous media while the polymer matrix doesn't absorb these substances at such conditions. The highest sorption capacity of 11,40 μmol/g against model contaminant – methyl orange dye was determined for composite sorbent with filler content of 70 wt. %. At the same time sorption capacity of NiAl-LDH filler in composite sorbents reduces from 25,7 to 16,6 μmol/g while a filler content grows from 30 to 70 wt.% as a result of filler particles aggregation processes during composites formation stage. To evaluate the ability of the composite sorbents to reuse the experiment of materials recycling was performed. It was stated out the using of anion-exchange technique and aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution as an efficient and non-hazardous eluent provides 80 % recovering efficiency of the active filler in the composites. It can be concluded the composite sorbents demonstrate a high overall efficiency and are valuable materials for practical application for decontamination of waste water.

**Keywords:** polyacrylics, polymer composites, hydrogels, double-layered hydroxides, sorption, anion exchange, properties.