

<sup>1</sup>Н.М. Жунусбекова\*, <sup>1</sup>Т.К. Исакова, <sup>2</sup>Н.С. Чинибаева,  
<sup>1</sup>Г.К. Кусаинова, <sup>1</sup>Н.С. Худайбергенов

<sup>1</sup>Satbayev University, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Учебно-образовательный центр «Education Map»

\*e-mail: n.zhunusbekova@satbayev.university

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ТРЕХМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

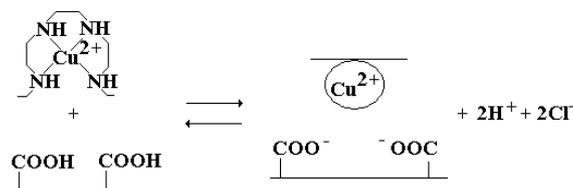
**Аннотация.** Изучено комплексообразование ионов металлов с полимерными гидрогелями. Для проведения исследования синтезированы полиэлектролитные гидрогели на основе гидроксиэтилакрилата, акриловой кислоты и хитозана, на поверхности которого происходила хемосорбция ионов различных металлов с формированием хелатных комплексов. Образование комплексных соединений полимерного гидрогеля с ионами двухвалентных и трехвалентных металлов подтверждено данными ИК спектров. Изучена динамика набухания полиэлектролитного гидрогеля на основе сополимера акриловой кислоты и акриламида. Обнаружено, что коэффициент набухания образованных комплексов зависит от природы переходных металлов: радиуса иона, электроотрицательности. Интеркаляционной полимеризацией синтетических мономеров получены новые полимер-силикатные композиционные материалы. В качестве силикатной составляющей использовали глину Дарбазинского месторождения, предварительно активированную 5% раствором карбоната натрия. Синтез композитов проводили в присутствии сшивающего агента, при температуре 333,15K в течение 1 часа. Образование целевых продуктов подтверждают данные ИК спектров и кинетика набухания.

**Ключевые слова:** ионы переходных металлов, сорбция, полимер-металлические комплексы, комплексообразование, гидрогели, полимерные композиты, интеркаляция.

Представляющей научный интерес и актуальность проблемой остается определение состава координационной сферы комплекса макромолекул – металл, характер распределения ионов металлов вдоль цепи и между цепями [1]. Полимеры, содержащие и карбоксильные и аминные функциональные группы, способны образовывать несколько типов комплексов: с участием карбоксильных или аминных групп, а также смешанного типа. Существует несколько типов структур полимерметаллических комплексов, различающихся количеством функциональных групп поликислоты и полиоснования в координационной сфере иона металла [2].

Координационные соединения различных металлов с макромолекулярными лигандами привлекают внимание исследователей в качестве катализаторов различных процессов. Роль полимерных носителей во многом определяется химическим составом, конфигурацией и конформацией цепных молекул, а знание их дает возможность выяснить влияние строения полимерного лиганда на каталитические свойства комплексов. Например, гидроксиэтилакрилат (ГЭА), акриловая кислота (АК) и хитозан (ХТ), составляющие полиэлектролитный комплекс (ПЭК), способны образовывать координационные комплексы с ионами переходных металлов. Реакция комплексообразования сопровождается понижением рН раствора, вязкости и коэффициента набухания, что свидетельствует об образовании комплекса. Необходимо отметить, что образование комплексов сшитых структур с переходными металлами зависит от порядка смешения реагентов. Между карбоксильными группами и аминными группами может протекать только реакция нейтрализации, не сопровождающаяся выделением протонов. Подкисление среды может произойти лишь в том случае, если заряженный ион металла является связующим звеном между цепями полиэлектролитов. Согласно утверждениям авторов [3], реакцию образования

полимер-металлического комплекса следует рассматривать как кооперативную реакцию, протекающую в частицах молекулярных размеров. Схематически образование полимер-металлического комплекса можно представить следующей схемой:



Полифункциональность с точки зрения состава и строения полимеркомпозитов открывает широкие возможности для их практического применения в различных отраслях науки, техники, медицины и других областях. Интересным в данном направлении являются гетерогенные взаимопроникающие полимерные сетки, проявляющие свойства, характерные для входящих в их состав индивидуальных компонентов, наряду с некоторыми специфическими особенностями.

С целью получения новых биоактивных систем и изучения их физико-химических характеристик нами было проведено комплексообразование взаимопроникающих сеток (ВПС) на основе хитозана (ХТ) и гидроксиэтилакрилата (ГЭА), хитозана и полиакриловой кислоты (ПАК) с хлоридами меди (II), железа (III), кобальта (II), никеля (II),

Несмотря на значительный прогресс в изучении комплексообразования линейных полимеров и их сшитых аналогов с ионами металлов как с теоретической, так и с практической точек зрения [4–9], проблема связывания различных типов ионов металлов с полимерными гидрогелями требует дальнейшего глубокого и детального исследования. Это обусловлено неординарным поведением слабосшитых макромолекул, которые проявляют свойства, как линейных полимеров, так и ионитов и характеризуются наличием явления «коллапса», заключающегося в сильном уменьшении объема геля (в десятки раз и даже сотни раз) при незначительном изменении внешних факторов [10, 11]. Силы Ван-дер-Ваальса, гидрофобные взаимодействия, водородные связи между ионами противоположных знаков являются силами притяжения, которые могут вызвать коллапс гелей [12, 13]. Движущей силой перехода является нарушение баланса между силами притяжения и отталкивания между звеньями сетки, происходящее под влиянием тех или иных «внешних» факторов. Наиболее эффективными силами отталкивания являются дальнедействующие силы электростатического происхождения, главным образом, осмотическое давление противоионов.

*Получение комплексов ионов переходных металлов с полимерными гидрогелями.*

Комплексы ионов переходных металлов с полимерными сшитыми структурами получали смешиванием предварительно набухших в воде ВПС с растворами солей различной концентрации. Для этого образцы гелей одинаковой массы (0,01 г) заливали 10 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение суток. Затем к набухшим образцам гелей добавляли растворы солей переходных металлов определенной концентрации и оставляли на 2-4 ч до установления равновесия в системе.

ИК спектры полученных комплексов записывали в таблетке KBr на ИК-Фурье спектрометре IR Prestige 21 (Shimadzu, Япония). Снимки выполняли на растровом электронном микроскопе JSM-6510 LV JEOL (Япония).

**Обсуждение.** В качестве комплексообразователей нами были выбраны соли железа, меди, никеля, кобальта, образующие окрашенные комплексы. Исследования показали, что наблюдается уменьшение гидродинамических размеров макромолекул, вызываемое внутримолекулярным хелатированием между ионами металлов и полилигандами, что приводит к дополнительному уменьшению сетки и компактизации линейных участков полимеров между узлами сшивки геля. При этом характер изменения гидродинамических размеров гидрогелей зависит от состояния ионизации функциональных групп сетки (рисунки

1а–1г). Отмечено, что при взаимодействии ВПС ХТ-ГЭА с хлоридами переходных металлов коэффициент набухания проходит через минимум. Однако для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  минимум коэффициента набухания приходится на концентрацию соли, равную  $1 \cdot 10^{-5}$  М (рисунок 1а), а для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  соответствует  $5 \cdot 10^{-3}$  М.

Дальнейшее увеличение коэффициента набухания после прохождения точки минимума может быть обусловлено избыточным количеством сорбированных ионов металла и концентрации противоионов. По правилу электронейтральности при формировании координационной связи противоионы металла должны компенсировать избыточный положительный заряд сеток, что не противоречит принципу установления доннановского равновесия.

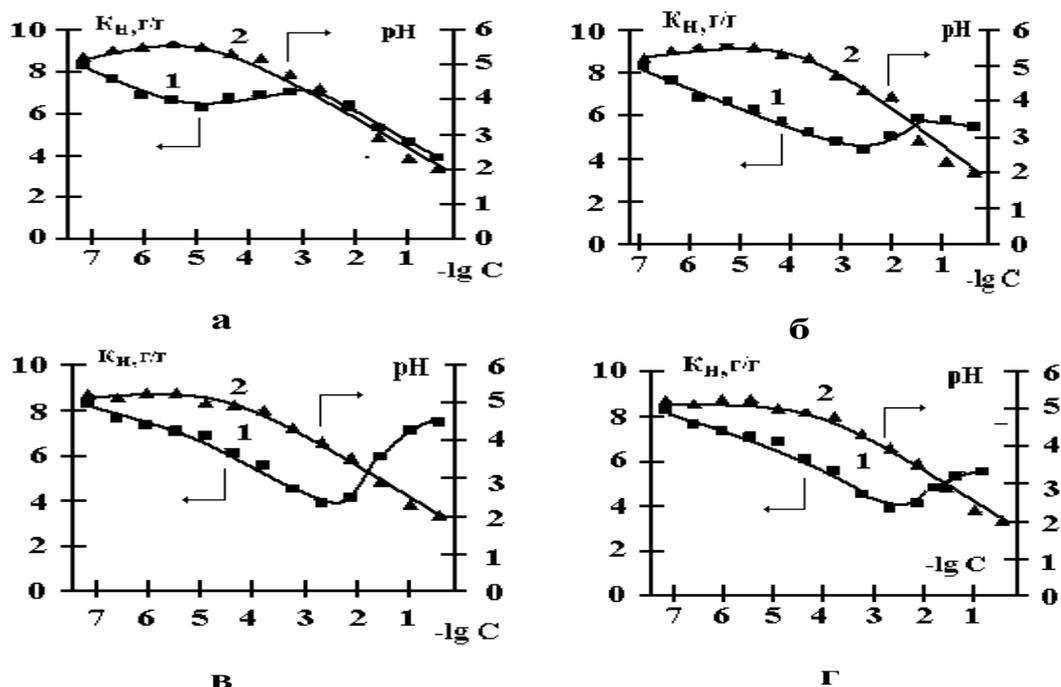


Рис. 1. Зависимость коэффициентов набухания (1) и pH (2) растворов ВПС ХТ-ГЭА от концентрации соли: (а)  $\text{FeCl}_3$ , (б)  $\text{CuCl}_2$ , (в)  $\text{CoCl}_2$ , (г)  $\text{NiCl}_2$

Из рисунка 1 следует, что коэффициент набухания зависит от природы металла: радиуса иона, электроотрицательности металлов, причем комплексообразование сопровождается уменьшением pH среды надгелевой жидкости (рисунки 1а–1г, кривая 2) для всех систем pH меняется от 5,0 до 2,0.

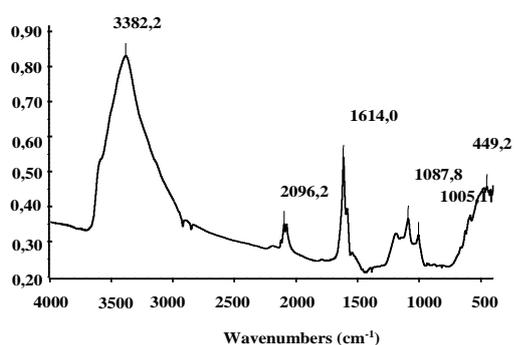
Спектрофотометрическим методом определена степень связывания ионов переходных металлов с ВПС (таблица 1). Измерение концентраций растворов солей производилось в области концентраций  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  М при длине волны  $\text{FeCl}_3$   $\lambda = 380$  нм,  $\text{CuCl}_2$   $\lambda = 700$  нм,  $\text{CoCl}_2$   $\lambda = 520$  нм,  $\text{NiCl}_2$   $\lambda = 400$  нм. Глубина протекания реакции комплексообразования увеличивается с ростом степени протонизации атомов азота. Максимальная степень связывания наблюдается для солей железа и меди, что может быть обусловлено валентностью ионов металла и их различной способностью к комплексообразованию.

Аналогичным образом проведено комплексообразование ВПС ХТ-АК с солями переходных металлов.

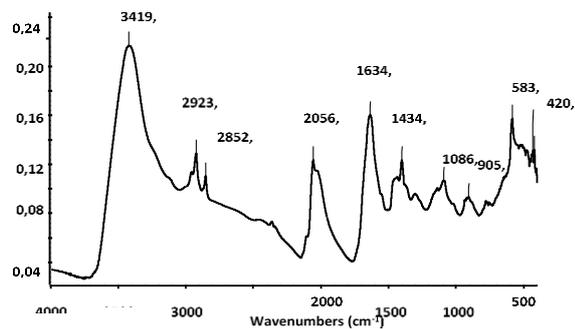
Об образовании комплекса можно судить по изменению положения и интенсивности полос поглощения в ИК спектрах исходных образцов соли металла и его полимерного комплекса (рисунок 2), а также по различной сорбционной способности по отношению к ионам металлов образцов ВПС, подвергшихся гидролизу в различных условиях (рисунок 3).

Таблица 1. Степень связывания ВПС ХТ-ГЭА, ХТ-АК с солями переходных металлов

C <sub>соли</sub> , М	Степень связывания, %							
	ХТ-ГЭА				ХТ-АК			
	FeCl <sub>3</sub>	CuCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	CuCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>
1·10 <sup>-6</sup>	46	44	25	23	40	38	20	20
5·10 <sup>-6</sup>	60	47	26	24	54	40	23	24
1·10 <sup>-5</sup>	80	50	30	26	65	45	25	26
5·10 <sup>-5</sup>	75	56	34	28	60	50	30	28
1·10 <sup>-4</sup>	70	60	37	30	55	55	32	30

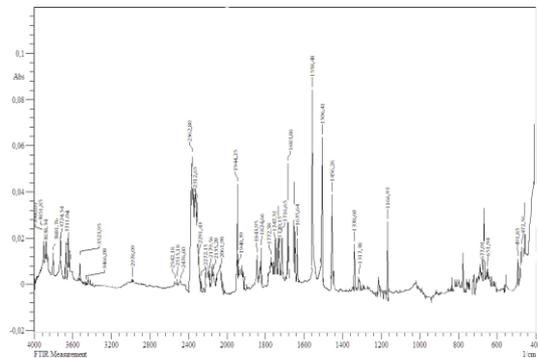


а

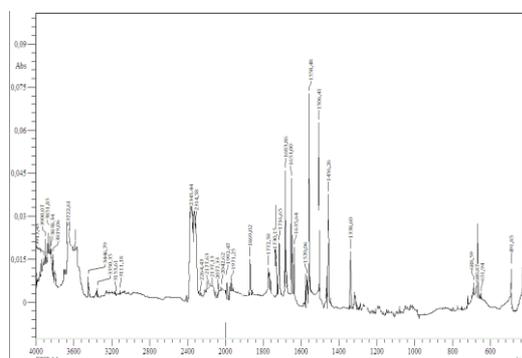


б

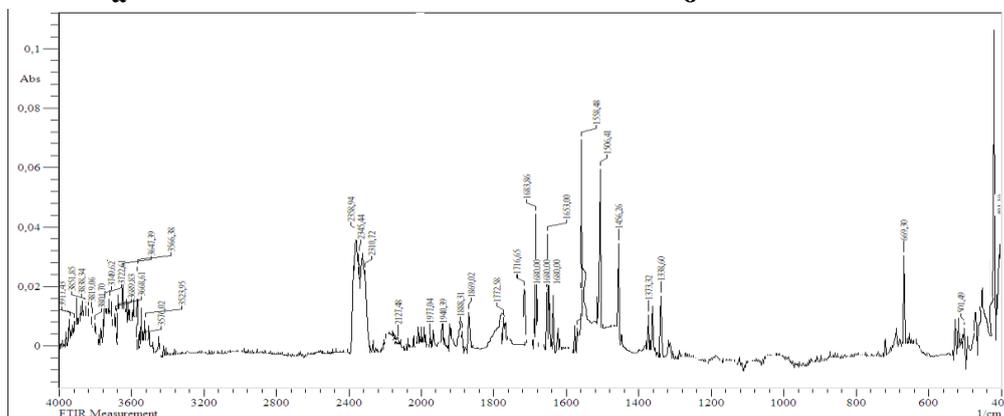
Рис. 2. ИК спектры: а – FeCl<sub>3</sub>; б – комплекс сшитый полимер-металл



а



б



в

Рис. 3. ИК спектры образцов геля ХТ-АК после гидролиза: а) 10 мин, 60°C с FeCl<sub>3</sub>; б) 30 мин, 60°C с FeCl<sub>3</sub>; в) более 2 ч, 60°C с FeCl<sub>3</sub>

Для изучения морфологии поверхности проводящих и непроводящих материалов получены изображения с помощью растровой сканирующей микроскопии с нанометровым разрешением. Как видно, из снимков исходные ВПС и их металлосодержащие комплексы в основном имеют пористую и однородную структуру (рисунки 4, 5). Анализ поверхности образцов ХТ-АК при комплексообразовании с ионами железа показывает равномерное распределение частиц на поверхности полимера (рисунок 5б).

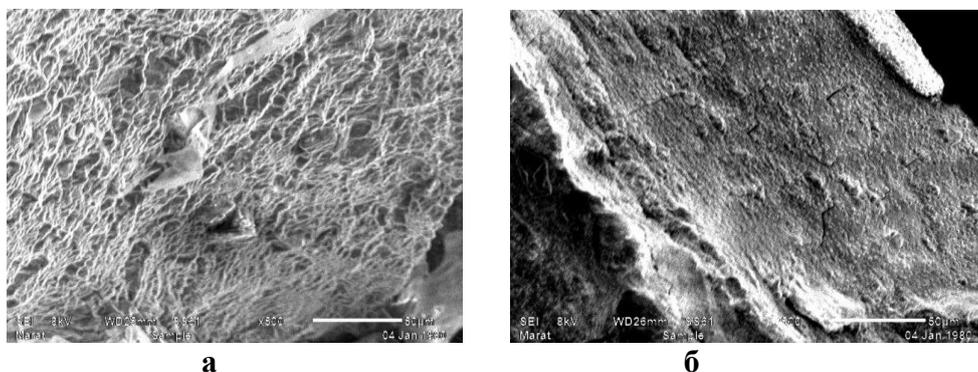


Рис. 4. Снимки образцов ХТ-ГЕА: а –исходной ВПС, б – комплекса с ионами железа

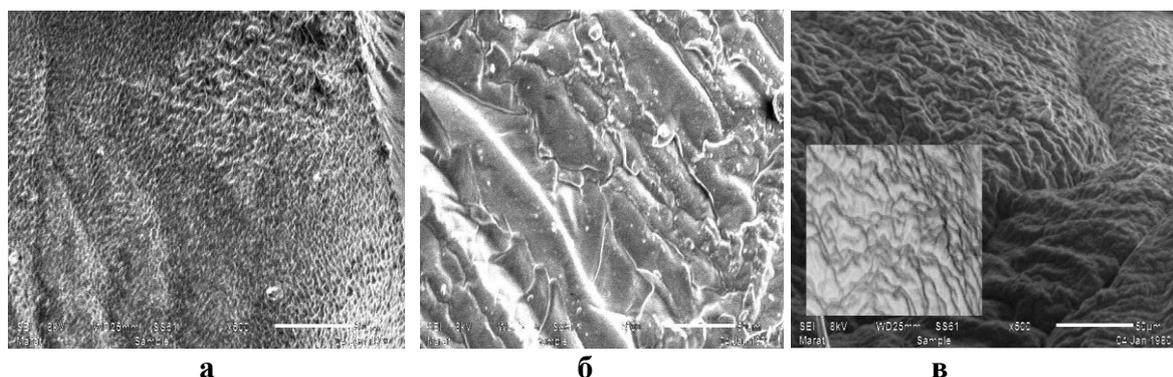


Рис. 5. Снимки образцов ХТ-АК: а –исходной ВПС, б –комплекса с ионами железа, в –комплекса с ионами кобальта

*Создание полимер-силикатных композиционных материалов, модифицированных слоистыми силикатами.* Для улучшения и придания новых свойств полимерным сшитым структурам, интеркаляционной полимеризацией синтетических мономеров в присутствии сшивающего соединения синтезированы принципиально новые полимер-силикатные композиционные материалы, модифицированные слоистыми силикатами содовой активации. Результатом такой модификации является полимерный композит, по структуре и свойствам отличный от отдельно входящих в него компонентов. В качестве наполнителей используют слоистые силикаты (глинистые материалы), обладающие рядом полезных свойств, такими как, например, отсутствие токсичности, высокая пластичность и сорбционная емкость наряду с низкой стоимостью и доступностью [14–16]. Все перечисленные свойства обеспечивают их широкое использование в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

В данном исследовании использовали глины Дарбазинского месторождения, которые нашли самое широкое применение в различных отраслях промышленности: при каталитическом крекинге нефти, очистке нефтяных продуктов, для изготовления высококачественных буровых растворов, производства керамзита, для очистки растительных масел, оклейки виноматериалов, обезжиривания шерсти и сукна, очистки сточных вод, предотвращения потери воды в ирригационных системах, сохранения влаги в почвах и др., однако коллоидно-химические и сорбционные свойства глин данного месторождения изучены недостаточно [17].

В таблице 2 представлен вещественный состав сырьевого материала.

Таблица 2. Вещественный состав «дарбазинской глины» до активации

Содержание компонентов, масс. %							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	п.п.п
60,51	16,06	6,43	1,27	2,23	2,41	1,20	10,00

Как видно из проведенного анализа, основным компонентом исследуемого материала является диоксид кремния, составляющий 60,51 масс.%, а содержание оксида натрия составляет 2,41 масс.%, обеспечивая наличие подвижных ионов натрия в бентоните.

Для увеличения содержания подвижных обменных катионов перед синтезом полимерного композита целесообразно было провести предварительную активацию глины [18]. Образующийся в ходе ионного обмена карбонат кальция (магния) может образовывать неорганические отложения, которые осаждаются из водных композиций активированных бентонитов [19]. Для увеличения сорбционной емкости слоистые силикаты активировались 5% раствором карбоната натрия, способствующего обогащению катионами более подвижного элемента, предположительно, за счет замены в глинистой составляющей малоподвижных двухвалентных ионов кальция и магния на одновалентный ион щелочного металла.

Следующий этап исследований заключался в проведении модификации слоистых силикатов содовой активации органическими соединениями. Синтез композиционных полимерных материалов, содержащих частицы глины, проводили путем интеркаляционной [20, 21] полимеризации синтетических мономеров 2-гидроксиэтилакрилата в присутствии сшивающего агента, при температуре 333,15К в течение 1 часа. Полученные материалы представляли собой сшитые трехмерные структуры в виде гелей на основе производных акриловой кислоты, где в процессе образования полимерного композита происходила интеркаляция неорганических катионов в полимерную сетку. На рисунке 6 представлен образец геля без включения глины, а также гель, полученный путем интеркаляционной полимеризации.



Рис. 6. Образцы синтезированных гелей: а) без включения наполнителя; б) полученные путем интеркаляционной полимеризации

После проведенной радикальной интеркаляционной полимеризации сшитые полимерные композиты многократно промывались в течение нескольких недель водой до постоянных значений рН и полного освобождения от непрореагировавших мономеров. После промывания, образцам гелей придавали формы дисков и высушивали на тефлоновой поверхности при комнатной температуре до постоянной массы.

Для изучения влияния наполнителя на сорбционные свойства гелей нами была исследована кинетика набухания гидрогелей в водном растворе при различном содержании наполнителя. Показано, что при увеличении содержания глины в образце происходит постепенное изменение сорбционных свойств геля.

Методом ИК спектроскопии установлено взаимодействие между ХТ-ГЕА и бентонитовым наполнителем (рисунок 7а, б). В спектре б появляются интенсивные полосы поглощения при  $1072\text{ см}^{-1}$  и  $1157\text{ см}^{-1}$ , характерные для связи  $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$  и валентных колебаний мостиковых связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$ . Полосы поглощения связанной ОН-группы обнаружены в спектрах образцов при  $3251\text{ см}^{-1}$ , которые имеют среднюю интенсивность и характеризуются малой структурированностью. Полосы с частотами  $1683$ ,  $1703$  и  $1716\text{ см}^{-1}$ , обусловлены поглощением деформационных колебаний гидроксильной группы бентонитов. Деформационные колебания  $\text{CH}_2$ -групп проявляются в исследованных спектрах в области  $1395\text{ см}^{-1}$ . Более высокочастотные компоненты связаны с антисимметричными деформациями, а более низкочастотные с симметричными деформациями этих групп. Все описанное подтверждает, что при взаимодействии ХТ-ГЕА с бентонитами образуются органосиликатные соединения, обеспечивающие формирование сшитой трехмерной структуры с химически встроенным в нее бентонитовым наполнителем.

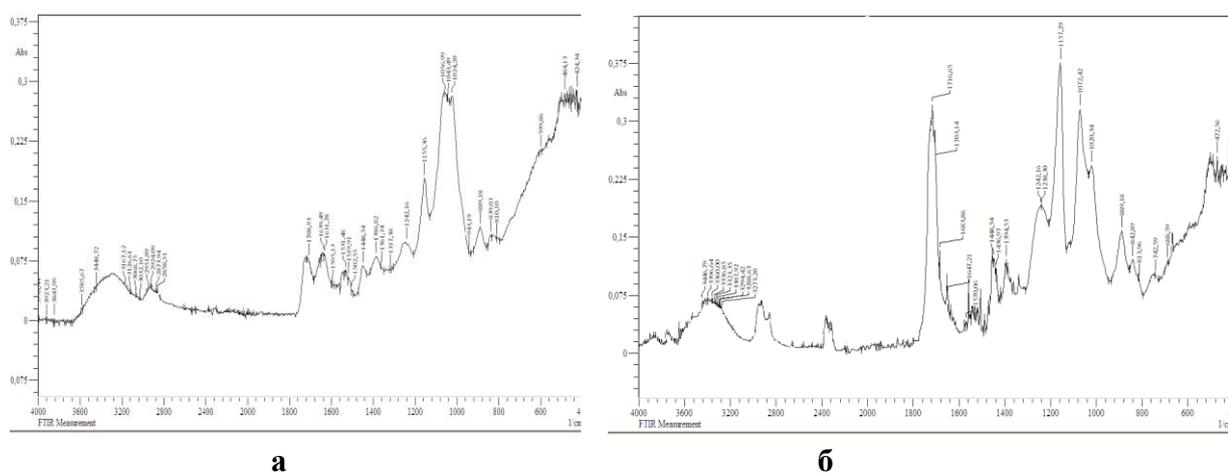


Рис. 7. ИК спектры: а - исходный образец ВПС; б - полимер-силикатный композит

Как видно из снимка полученного образца на растровом электронном микроскопе, полимерные композиты с бентонитами имеют пористую и однородную структуру, что свидетельствует о самодисперсации в процессе получения композиции [20].

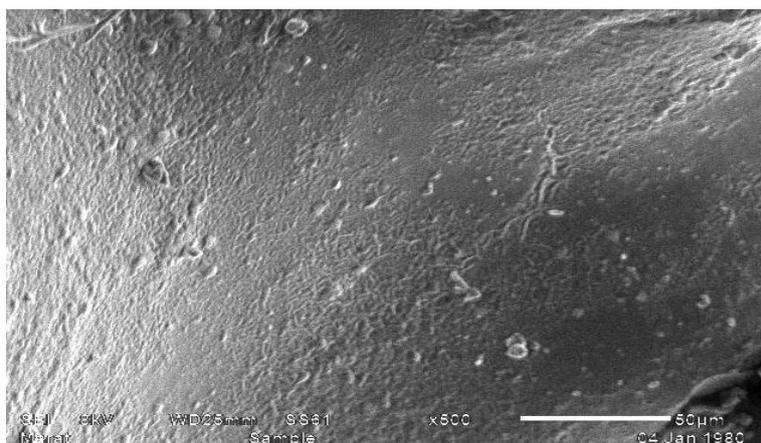


Рис. 8. Снимок образца ХТ-ГЕА, содержащего бентонит

**Заключение.** Показано, что в результате комплексообразования полученных полимерных систем с ионами переходных металлов, увеличение мольного содержания низкомолекулярных солей приводит к значительному увеличению рН надгелевой жидкости. Увеличение рН среды может быть

обусловлено выделением гидроксильных ионов в результате реакции ионного обмена между комплексными анионами железа и гидроксильными группами полимерного лиганда. Спектрофотометрическим методом определена степень связывания ионов переходных металлов со взаимопроникающими сетками. Измерение концентраций растворов солей производилось в области концентраций  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  М при длине волны  $\text{FeCl}_3$   $\lambda = 380$  нм,  $\text{CuCl}_2$   $\lambda = 700$  нм,  $\text{CoCl}_2$   $\lambda = 520$  нм,  $\text{NiCl}_2$   $\lambda = 400$  нм. Определена степень связывания ВПС с металлами. Максимальная степень связывания наблюдается для солей железа и меди. Наибольшая степень связывания ВПС в системе ХТ-ГЕА наблюдается при концентрации соли  $1 \times 10^{-5}$  М, а для системы ХТ-АК – при концентрации  $5 \times 10^{-5}$  М. Данное явление обусловлено валентностью ионов железа, разной способностью комплексообразования.

Интеркаляционной полимеризацией синтетических мономеров в присутствии сшивающего соединения синтезированы композиционные полимерные материалы, модифицированные слоистыми силикатами содовой активации. Полученные материалы представляют собой сшитые трехмерные структуры в виде гелей на основе производных акриловой кислоты, где в процессе образования полимерного композита происходит интеркаляция неорганических катионов в полимерную сетку. Процесс проводили при температуре 333,15К в течение 1 часа. Изучен вещественный состав неорганического модификатора. Показано, что основным компонентом исследуемого материала является диоксид кремния, составляющий 60,51 масс.%, катионы натрия содержатся в виде оксида натрия (2,41 масс.%). Для увеличения сорбционной емкости, слоистые силикаты, перед включением в состав полимерного композита, активировались 5% раствором карбоната натрия. Изучена кинетика набухания гидрогелей в водном растворе при различном содержании наполнителя. Показано, что при увеличении содержания глины в образце происходит изменение сорбционных свойств геля. Охарактеризованы основные физико-химические свойства используемых полимерных комплексов, установлены оптимальные режимы получения металлсодержащих полимерных матриц, с целью их использования, как биокатализаторов.

**Финансирование:** Результаты исследований получены в рамках проекта (AP08956439), финансируемого Комитетом науки МОН РК.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Смирнова Н.Н. Ультрафильтрационные мембраны на основе интерполиэлектролитных комплексов: адсорбционные и массообменные свойства // Журн. прикл. хим. - 2017. - Т. 90.- Вып. 6. - С. 770-777.
- [2] Morsali A., Hashemi L. Main Group Metal Coordination Polymers: Structures and Nanostructures. – 2017.– USA: Scrivener Publishing LLC, Wiley.- 253 p. ISBN: 978-1-119-37023X.
- [3] Зезин А.Б., Кабанов Н.М., Кокорин А.И., Рогачева В.Б. Тройные полимер-металлические комплексы на основе полиакриловой кислоты, линейного полиэтиленimina и меди // Высокомогл. соед., серия А. - 1977. - Т. 19.- № 1. - С. 118–124.
- [4] Li Hui, Yang Peng. Recent Advances in Metal-Containing Polymer Hydrogels //Macromol. Rapid Com. – 2017.- Vol. 38.- No 14. P. 1-20. DOI:10.1002/marc.201700109.
- [5] Zichao Wei, Hanny Duan, Gengsheng Weng, Jie He. Metals in polymers: hybridization enables new functions // J. Mater. Chem. C.- 2020.- Vol. 8. - 15956-15980. doi.org/10.1039/D0TC03810E.
- [6] Nebhani L., Choudhary V., Adler H.-J. P., Kuckling D. pH- and Metal Ion-Sensitive Hydrogels based on *N*-[2-(dimethylaminoethyl)acrylamide] // Polymers. - 2016. - Vol. 8.- No 6. – 233. doi.org/10.3390/polym8060233.
- [7] Kim S., Regitsky A.U., Song J., Ilavsky J., McKinley G.H., Holten-Andersen N. In situ mechanical reinforcement of polymer hydrogels via metal-coordinated crosslink mineralization // Nature Com. – 2021. - Vol. 12.- P. 667.

- [8] Huiqin, Liu Pan, Chi Zheng, Chen Xuegang. Metallo-Supramolecular Hydrogels from the Copolymers of Acrylic Acid and 4-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)styrene // *Polymers (Basel)*. - 2019. - Vol. 11.- No 7. P. 1152. doi: 10.3390/polym11071152.
- [9] Stamatatos Theocharis C., Rentschler E. Organic chelate-free and azido-rich metal clusters and coordination polymers from the use of Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>: a new synthetic route to complexes with beautiful structures and diverse magnetic properties// *Chem. Commun.*- 2019.- Vol. **55**.- P. 11-26. DOI: 10.1039/C8CC08854C.
- [10] Rumyantsev, A. M.; Pan, A.; Roy, S. G.; De, P.; Kramarenko, E. Yu. Polyelectrolyte Gel Swelling and Conductivity vs Counterion Type, Cross-Linking Density and Solvent Polarity // *Macromolecules*.- 2016.- Vol. 49.- P. 6630-6643. doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00911.
- [11] Pafiti Kyriaki, Cui Zhengxing, Adlam Daman, Hoyland Judith, Freemont Anthony J., Saunders Brian R. Hydrogel Composites Containing Sacrificial Collapsed Hollow Particles as Dual Action pH-Responsive Biomaterials// *Biomacromolecules*. - 2016.- Vol. 17.- No 7.- P. 2448–2458. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00593>.
- [12] Hobzova R., Pradny M., Zhunusbekova N., Sirc J., Guryca V., Michalek J. Bioactive support for cell cultivation and potential grafting. Part 1: Surface modification of 2-hydroxyethyl methacrylate hydrogels for avidin immobilization // *e-Polymers*. 2011. - No.043.- P. 474–491. DOI:10.1515/epoly.2011.11.1.474.
- [13] Keidel R., Ghavami A., Lugo D.M., Lotze G., Virtanenpeter B.O., Pedersen J.S., Bardow A., Winkler R.G., Richtering W. Time-resolved structural evolution during the collapse of responsive hydrogels: The microgel-to-particle transition// *SCIENCE ADVANCES*.- 2018.- Vol. 4.- Iss. 4. DOI: 10.1126/sciadv.aa.
- [14] Chih Wei Chiu, Ya Chi Wang, Ting Kai Huang. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids//*Progress in Polymer Science*.- 2013.- Vol. 39. – No 3. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2013.07.002.
- [15] Radu I.-C., Vasile E., Damian C.M., Iovu H. Influence of the Double Bond LDH Clay on the Exfoliation / Intercalation Mechanism of Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogels // *Materiale plastice*. – 2018.- Vol. 55. – No 3. P. 263-268. DOI:10.37358/MP.18.3.5010.
- [16] Wasuthep Luecha, Rathanawan Magaraphan. A Novel and Facile Nanoclay Aerogel Masterbatch toward Exfoliated Polymer-Clay Nanocomposites through a Melt-Mixing Process// *Advances in Applications of Polymer Nanocomposites*.- doi.org/10.1155/2018/810618917.
- [17] Сулейменов И.Э., Бектуров Е.А. Полимерные гидрогели. – Алма-Ата: Ғылым. –1998. – 240 с.
- [18] Шварева Г.Н. Суперабсорбенты на основе (мет)акрилатов, аспекты их использования // *Пластические массы*. – 1996. – № 3. – С.32–35.
- [19] Нагорнов Р. С., Разговоров П. Б., Лепилова А. М., 154 Строганова Ю. И., Смирнов П. Р., Кочетков С. П. Щадящая активация полиминерального сорбента и ее влияние на процесс очистки маслосодержащих сред от примесных ингредиентов // *Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология*. – 2017. – Т. 60. – № 8. – С. 53-59. <https://cyberleninka.ru/article/n/schadyaschaya-aktivatsiya-polimineralnogo-sorbenta-i-ee-vliyanie-na-protsess-ochistki-maslosoderzhaschih-sred-ot-primesnyh> (по состоянию на 22.09.2021)
- [20] Kiliaris P., Papaspyrides C.D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy // *Progress in Polymer Science*. –2010. – V. 35. – P. 902–958. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001> (по состоянию на 22.09.2021).
- [21] Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г. Композиционные гели полиакриловой кислоты с бентонитовой глиной и их свойства // *Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн*. 2016. № 11(29). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3832>.

## REFERENCES

- [1] Cmirnova N.N. Ul'trafil'tracionnye membrany na osnove interpolielektrolitnyh kompleksov: adsorbционnye i massоobmennye svoystva // *Zhurn. prikl. him.* - 2017. - Т. 90.- Вып. 6. - С. 770-777 (in Russian).
- [2] Morsali A., Hashemi L. Main Group Metal Coordination Polymers: Structures and Nanostructures. - 2017.- USA: Scrivener Publishing LLC, Wiley.- 253 r. ISBN: 978-1-119-37023X.
- [3] Zezin A.B., Kabanov N.M., Kokorin A.I., Rogacheva V.B. Trojnye polimer-metallicheckie komplekcy na osnove poliakrilovoj kisloty, linejnogo polietilenimina i medi // *Vycokomol. soed., seriya A*. - 1977. - Т. 19.- № 1. - С. 118–124 (in Russian).

- [4] Li Hui, Yang Peng. Recent Advances in Metal-Containing Polymer Hydrogels // *Macromol. Rapid Com.* – 2017.- Vol. 38.- No 14. P. 1-20. DOI:10.1002/marc.201700109.
- [5] Zichao Wei, Hanny Duan, Gengsheng Weng, Jie He. Metals in polymers: hybridization enables new functions // *J. Mater. Chem. C.* - 2020.- Vol. 8. - 15956-15980.
- [6] doi.org/10.1039/D0TC03810E.
- [7] Nebhani L., Choudhary V., Adler H.-J. P. , Kuckling D. pH- and Metal Ion-Sensitive Hydrogels based on N-[2-(dimethylaminoethyl)acrylamide] // *Polymers.* - 2016. - Vol. 8.- No 6. – 233. doi.org/10.3390/polym8060233.
- [8] Kim S., Regitsky A.U., Song J., Ilavsky J., McKinley G.H., Holten-Andersen N. In situ mechanical reinforcement of polymer hydrogels via metal-coordinated crosslink mineralization // *Nature Com.* – 2021. - Vol. 12.- P. 667.
- [9] Huiqin, Liu Pan, Chi Zheng, Chen Xuegang. Metallo-Supramolecular Hydrogels from the Copolymers of Acrylic Acid and 4-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)styrene // *Polymers (Basel).* - 2019. - Vol. 11.- No 7. P. 1152. doi: 10.3390/polym11071152.
- [10] Stamatatos Theocharis C., Rentschler E. Organic chelate-free and azido-rich metal clusters and coordination polymers from the use of Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>: a new synthetic route to complexes with beautiful structures and diverse magnetic properties// *Chem. Commun.*- 2019.- Vol. 55.- P. 11-26. DOI: 10.1039/C8CC08854C.
- [11] Rumyantsev, A. M.; Pan, A.; Roy, S. G.; De, P.; Kramarenko, E. Yu. Polyelectrolyte Gel Swelling and Conductivity vs Counterion Type, Cross-Linking Density and Solvent Polarity // *Macromolecules.*- 2016.- Vol. 49.- P. 6630-6643. doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00911.
- [12] Pafiti Kyriaki, Cui Zhengxing, Adlam Daman, Hoyland Judith, Freemont Anthony J., Saunders Brian R. Hydrogel Composites Containing Sacrificial Collapsed Hollow Particles as Dual Action pH-Responsive Biomaterials// *Biomacromolecules.* – 2016.- Vol. 17.- No 7.- P. 2448–2458. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00593.
- [13] Hobzova R., Pradny M., Zhunusbekova N., Sirc J., Guryca V., Michalek J. Bioactive support for cell cultivation and potential grafting. Part 1: Surface modification of 2-hydroxyethyl methacrylate hydrogels for avidin immobilization // *e-Polymers.* 2011. - No.043.- P. 474–491. DOI:10.1515/epoly.2011.11.1.474.
- [14] Keidel R. , Ghavami A. , Lugo D.M., Lotze G., Virtanenpeter B.O., Pedersen J.S., Bardow A., Winkler R.G., Richtering W. Time-resolved structural evolution during the collapse of responsive hydrogels: The microgel-to-particle transition// *SCIENCE ADVANCES.*- 2018.- Vol. 4.- Iss. 4. DOI: 10.1126/sciadv.aa.
- [15] Chih Wei Chiu, Ya Chi Wang, Ting Kai Huang. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids//*Progress in Polymer Science.*- 2013.- Vol. 39. – No 3. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2013.07.002.
- [16] Radu I.-C., Vasile E., Damian C.M., Iovu H. Influence of the Double Bond LDH Clay on the Exfoliation / Intercalation Mechanism of Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogels // *Materiale plastice.* – 2018.- Vol. 55. – No 3. P. 263-268. DOI:10.37358/MP.18.3.5010.
- [17] Wasuthep Luecha, Rathanawan Magaraphan. A Novel and Facile Nanoclay Aerogel Masterbatch toward Exfoliated Polymer-Clay Nanocomposites through a Melt-Mixing Process// *Advances in Applications of Polymer Nanocomposites.*- doi.org/10.1155/2018/810618917.
- [18] Sulejmenov I.E., Bekturov E.A. Polimernye gidrogeli. – Alma-Ata: Fylym. –1998. – 240 s (in Russian).
- [19] Shvareva G.N. Cuperabcorbenty na ocnove (met)akrilatov, aspekty ih icpol'zovaniya // *Placticheckie maccy.* – 1996. – № 3. – S.32–35 (in Russian).
- [20] Nagornov R. S., Razgovorov P. B., Lepilova A. M., 154 Stroganova YU. I., Smirnov P. R., Kochetkov S. P. SHCHadyashchaya aktivaciya polimineral'nogo sorbenta i ee vliyanie na process ochistki maslosoderzhashchih sred ot primesnyh ingredientov // *Izv. vuzov. Ser.: Himiya i him. tekhnologiya.* – 2017. – T. 60. – № 8. – S. 53-59. https://cyberleninka.ru/article/n/schadyaschaya-aktivatsiya-polimineralnogo-sorbenta-i-ee-vliyanie-na-protsess-ochistki-maslosoderzhaschih-sred-ot-primesnyh (po sostoyaniyu na 22.09.2021) (in Russian).
- [21] Kiliaris P., Papaspyrides C.D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy // *Progress in Polymer Science.* –2010. – V. 35. – P. 902–958. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001 (po sostoyaniyu na 22.09.2021).
- [22] Mahkamov M.A., Muhamediev M.G. Kompozicionnye geli poliakrilovoj kisloty s bentonitovoj glinoj i ih svojstva // *Universum: Himiya i biologiya : elektron. nauchn. zhurn.* 2016. № 11(29). URL: http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3832 (in Russian).

<sup>1</sup>Н.М. Жунусбекова\*, <sup>1</sup>Т.К. Искакова, <sup>2</sup>Н.С. Чинибаева,

<sup>1</sup>Г.К. Кусаинова, <sup>1</sup>Н.С. Худайбергенов

<sup>1</sup>Satbayev University, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>«Education Map» оқу-білім орталығы

\*e-mail: n.zhunusbekova@satbayev.university

## ТҮРЛІ СЫРТҚЫ ОРТА ФАКТОРЛАРЫНА БАЙЛАНЫСТЫ БЕЛСЕНДІ ОРТАЛЫҚТАРДЫ АНЫҚТАУ ҮШІН ҮШӨЛШЕМ ҚҰРЫЛЫМДЫ ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛ КЕШЕННІҢ ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІН ЗЕРТТЕУ

**Андатпа.** Полимерлі гидрогельдері бар металл иондарының кешенді қалыптасуы зерттелді. Зерттеу жүргізу үшін гидроксипропанакрилат, акрил қышқылы және хитозан негізінде полиэлектролитті гидрогельдер синтезделді, оның бетінде хелат кешендерін қалыптастыра отырып, әртүрлі металл иондарының хемсорбциясы орын алды. Эквивалентті және үшвалентті металл иондарымен полимерлі гидрогельдің кешенді қосылыстары ИҚ спектрлердің деректерімен расталды. Акрил қышқылы мен акриламид сополимері негізінде полиэлектролитті гидрогельдің ісіну динамикасы зерттелді. Ион радиусы, электртерістілік сияқты ауыспалы металдардың табиғатынан түзілген кешендердің ісіну коэффициенті тәуелді екендігі анықталды. Синтетикалық мономерлерді интеркаляциялық полимерлеу арқылы жаңа полимер-силикатты композициялық материалдар алынды. Силикат компоненті ретінде алдын ала натрий карбонатының 5% ерітіндісімен белсендірілген Дарбаза кен орнының сазы қолданылды. Композиттерді синтездеу 333,15 К температурада 1 сағат ішінде қосушы агенттің қатысуымен жүргізілді. Нысаналы өнімдердің пайда болуы ИҚ спектрлерінің мәліметтерін және ісіну кинетикасын растайды.

**Негізгі сөздер:** ауыспалы металл иондары, сорбция, полимер-металл кешендері, кешенді қалыптастыру, гидрогельдер, полимерлі композиттер, интеркаляция.

<sup>1</sup>N.M. Zhunusbekova\*, <sup>1</sup>T.K. Iskakova, <sup>2</sup>N.S. Chinibayeva,

<sup>1</sup>G.K. Kusainova, <sup>1</sup>N.S. Khudaibergenov

<sup>1</sup>Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Training and educational center «Education Map»

\*e-mail: n.zhunusbekova@satbayev.university

## STUDY OF INTERACTIONS OF POLYMER-METAL COMPLEXES OF THREE-DIMENSIONAL STRUCTURE DEPENDING ON DIFFERENT FACTORS OF THE EXTERNAL ENVIRONMENT FOR IDENTIFICATION OF ACTIVE CENTERS

**Abstract.** The complexation of metal ions with polymer hydrogels has been studied. For the study, polyelectrolyte hydrogels based on hydroxyethyl acrylate, acrylic acid, and chitosan were synthesized, on the surface of which ions of various metals were chemisorbed with the formation of chelate complexes. The formation of complex compounds of the polymer hydrogel with ions of divalent and trivalent metals was confirmed by the data of IR spectra. The dynamics of swelling of a polyelectrolyte hydrogel based on a copolymer of acrylic acid and acrylamide has been studied. It was found that the swelling coefficient of the formed complexes depends on the nature of the transition metals: ion radius, electronegativity. New polymer-silicate composite materials have been obtained by intercalation polymerization of synthetic monomers. As a silicate component, we used the clay of the Darbazinsky deposit, previously activated with a 5% sodium carbonate solution. The composites were synthesized in the presence of a crosslinking agent at a temperature of 333.15 K for 1 hour. The formation of the target products is confirmed by the data of IR spectra and the kinetics of swelling.

**Keywords:** transition metal ions, sorption, polymer-metal complexes, complexation, hydrogels, polymer composites, intercalation.