

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072100 – «Химическая технология органических веществ»

Толеутай Гаухар

«Физико-химические, комплексообразующие и каталитические свойства полиамфолитов линейной и сшитой структуры»

Диссертация посвящена синтезу и исследованию сильно заряженных линейных и сшитых полиамфолитов, синтезированных на основе анионных и катионных мономеров, поведению полиамфолитов в растворе и гелеобразном состоянии, комплексообразованию полиамфолитов с ионными поверхностно-активными веществами и красителями, а также исследованию каталитических свойств амфотерных криогелей с иммобилизованными наночастицами золота при гидрировании.

Актуальность темы исследования. Синтетические полиамфолиты (ПА) привлекают внимание теоретиков и исследователей, так как иерархия амфотерных макромолекул может повторять структурную организацию белков. Поэтому изучение полиамфолитов относится к нескольким дисциплинам, включая химию и физику полимеров, молекулярную биологию, коллоидную химию и катализ. Комплексообразование полиамфолитов с полиэлектролитами, поверхностно-активными веществами, ионами переходных металлов и органическими ионами важно для понимания проблем комплементарности макромолекул и молекулярного распознавания.

Сильнозаряженные полиамфолиты представляют собой амфотерные макромолекулы, состоящие из статических положительных и отрицательных зарядов, которые незначительно зависят от pH среды. Электростатические взаимодействия между заряженными мономерными единицами полиамфолитов представляют первостепенный интерес, поскольку конформационные и объемно-фазовые свойства линейного и сшитого ПА зависят от плотности заряда, баланса заряда, расстояния между зарядами и распределения, а также от ионной силы раствора.

Понимание фундаментальных взаимосвязей между микроструктурой и свойством линейных и сшитых амфотерных макромолекул, сопровождаемое систематической оценкой литературных источников, представляет повышенный интерес к полиамфолитам в целом и сильнозаряженным полиамфолитам, в частности. Оценка структуры, набухания и коллапса гидрогелей на основе ПА в зависимости от состава, микроструктуры, температуры, ионной силы раствора и смеси водно-органического растворителя сополимера позволит разработать новый класс гелей,

обладающих стимул-чувствительностью, сильной адгезией и механической гибкостью, а также способностью к самовосстановлению.

Макромолекулярные комплексы полиамфолитов (МКП) представляют собой продукты комплексообразования линейных и сшитых синтетических полиамфолитов с белками, полиэлектролитами, ионами металлов, поверхностно-активными веществами, красителями, лекарственными средствами и наночастицами. По литературным данным комплексообразование ПА в отношении с субстанциями высокой и низкой молекулярной массой является менее рассматриваемой тематикой. С теоретической точки зрения как сами полиамфолиты, так и их МКП представляют интерес для понимания механизма сворачивания белков, молекулярного моделирования, для изучения полиамфолит-белковых комплексов, ферментативных свойств белково-металлических комплексов, функций биологических тканей, мембран и т. д., тогда как с практической точки зрения фундаментальные результаты могут быть использованы в области био- и нанотехнологии, медицины, катализа, гидрометаллургии, нефтяной промышленности и охраны окружающей среды.

Восстановление и стабилизация наночастиц металлов функциональными группами полиамфолитов с последующей иммобилизацией в матрицу гидрогеля и криогеля является перспективным направлением для создания активных, стабильных, селективных нанокатализаторов и многократного действия для процессов гидрирования, окисления и изомеризации в благоприятных условиях.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы является синтез и исследование сильнозаряженных линейных полиамфолитов, гидрогелей и криогелей с последующим изучением их физико-химических, физико-механических, комплексообразующих и каталитических свойств.

Основные задачи исследования:

Основные задачи исследования:

- синтез и исследование сильнозаряженных линейных и сшитых полиамфолитов на основе 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (AMPS) и 3-акриламидопропилтриметиламмонийхлорида (APTAC);
- изучение гидродинамических, конформационных и объемно-фазовых свойств полиамфолитов на основе AMPS-APTAC, в зависимости от состава сополимера, ионной силы раствора и в смесях водно-органических растворителей;
- изучение комплексообразующих свойств AMPS-APTAC полиамфолитов по отношению к ионным красителям и поверхностно-активным веществам;
- изучение физико-механических и самовосстанавливающих свойств гибких и легко растяжимых AMPS-APTAC полиамфолитных гидрогелей, синтезированных в присутствии гидрофильных - N, N-диметилакриламида (DMA) и гидрофобных - октадецилакрилата (ОДА) мономеров;
- иммобилизация наночастиц золота в матрицу амфотерного

криогеля и изучение каталитических свойств криогель-иммобилизованных наночастиц золота при гидрировании п-нитробензойной кислоты (п-НБА).

Объекты исследования. Линейные и сшитые полиамфолиты на основе анионных (AMPS, MAA), катионных (APTAC, DMAEMA), неионных (DMA) и гидрофобных (ODA) мономеров.

Научная новизна диссертационной работы:

Впервые синтезированы сбалансированные и несбалансированные по заряду сильнозаряженные полиамфолиты линейной и сшитой структуры на основе анионного мономера - 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (AMPS) и катионного мономера - (3-акриламидопропил)триметиламмонийхлорида (APTAC). Структура и химический состав полиамфолитов были идентифицированы методами ЯМР, ИК, ГПХ, ДЛС, ДСК, вискозиметрии, экспериментами по набуханию-сжатию и механических испытаний.

Обнаружено, что сбалансированные и несбалансированные по заряду сильнозаряженные полиамфолиты существуют в состоянии «ядро-оболочка» и проявляют антагонизм в водно-солевом растворе. Добавление низкомолекулярных солей имеет тенденцию к сжатию «оболочки» (область полиэлектролита) и набуханию «ядра» (область полиамфолита). Такой антагонизм между полиэлектролитным и полиамфолитным эффектами может иметь место при относительно высокой ионной силе раствора.

Степень набухания несбалансированных по заряду сильнозаряженных полиамфолитов уменьшается, тогда как степень набухания сбалансированных по заряду сильнозаряженных полиамфолитов увеличивается с увеличением ионной силы раствора. Наблюдается сжатие линейных и сшитых ПА в смесях вода-этанол и вода-ацетон.

Комплексообразование сильнозаряженных несбалансированных линейных и сшитых полиамфолитов изучено в водном растворе по отношению к ионным красителям и поверхностно-активным веществам. Комплексообразование ПА с анионным поверхностно-активным веществом - додецилбензолсульфонатом натрия (ДДБС) и катионным поверхностно-активным веществом - цетилтриметиламмонийхлоридом (ЦТМАХ) сопровождается изменением мутности, дзета-потенциала и среднего гидродинамического размера коллоидных частиц, тогда как при комплексообразовании гидрогелей AMPS-APTAC с ДДБС и ЦТМАХ происходит постепенное сокращение образцов из-за связывания анионных и катионных поверхностно-активных веществ с избыточными анионными и катионными группами гидрогелей.

Постепенное снижение оптической плотности органических красителей, а именно метиленового синего и метилового оранжевого, в присутствии сильнозаряженных гидрогелей полиамфолита подтверждает проникновение молекул красителя в матрицу гидрогеля через эстафетный или ионно-переносный механизм, приводящий к сжатию геля. Высвобождение молекул красителя (до 70-75%) из матрицы гидрогеля происходит в среде 0,5 М KCl.

Впервые гидрофобно-модифицированные сильнозаряженные полиамфолитные гидрогели получены путем мицеллярной полимеризации катионных и анионных мономеров в присутствии гидрофобного мономера ОДА. Гидрогели, содержащие 60-90% воды, обладают высокой прочностью при растяжении (до 202 кПа) и демонстрируют высокую растяжимость (до 1239%), демонстрируя гораздо лучшие механические свойства по сравнению с исходными образцами. Испытания на самовосстановление показали, что исходные гидрогели обладают $90\pm 10\%$ эффективностью к самовосстановлению.

Синтезированы макропористые слабо- и сильнозаряженные амфотерные криогели, в матрицу которых иммобилизованы наночастицы золота. Впоследствии эти системы использованы в качестве эффективного проточного каталитического реактора для гидрирования нитроароматических соединений в соответствующие аминокислоты с высокой конверсией и низкой энергией активации.

Практическое значение. Фундаментальные результаты, полученные для сильно заряженных полиамфолитов, могут быть использованы для решения следующих практических задач:

1) Сильнозаряженные полиамфолиты, благодаря солеустойчивости и термостойкости, могут найти широкое применение для повышения нефтеотдачи в качестве загустителей;

2) Способность гидрогелей поглощать соленую воду может быть использована для производства питьевой воды;

3) Очистка сточных вод от ионов металлов, органических красителей, поверхностно-активных веществ обусловлена микро- и макропористой структурой, высокой сорбционной способностью, легкой и быстрой десорбцией, долговечностью и хорошей механической стабильностью;

4) Гидрогели ПА из-за высокой вязкости, превосходной био- и гемосовместимости, способности против биологического обрастания и к самовосстановлению, цитотоксических и адгезивных свойств в физиологических условиях выдвигаются на передний план перспективных структурных биоматериалов, таких как антитромбогенные имплантаты, раневая повязка и контактирующие с кровью материалы, системы доставки лекарств.

5) Проточные каталитические реакторы на основе макропористых амфотерных гель-иммобилизованных наночастиц металлов могут обеспечить новую платформу для производства продуктов тонкой органической химии и очистки сточных вод от органических загрязнителей.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) Синтезированы сильнозаряженные линейные полиамфолиты, а также химически и физически сшитые сильнозаряженные полиамфолитные гидрогели и криогели на основе анионных, катионных, неионных и гидрофобных мономеров.

2) Состав, структура, молекулярные массы, полидисперсность, конформация, набухание, сжатие, объемно-фазовое поведение, реология,

морфология, механические свойства и термостабильность сильнозаряженных полиамфолитов линейной и сшитой структуры оценены различными физико-химическими и физико-механическими методами.

3) Изучено комплексообразование линейных и сшитых сильнозаряженных полиамфолитов по отношению к ионным поверхностно-активным веществам и красителям;

4) Получены прочные и сильно растяжимые, химически и физически сшитые полиамфолиты, содержащие гидрофильные и гидрофобные мономеры и обладающие свойствами самовосстановления;

5) Разработан проточный каталитический реактор на основе макропористых амфотерных криогелей с иммобилизованными наночастицами золота для гидрирования нитроароматических соединений.

Связь настоящего исследования с другими работами

Исследование проводилось в рамках грантового проекта № AP05131003 Министерства образования и науки Республики Казахстан: «Фундаментальные проблемы сильнозаряженных полиамфолитов в изоэлектрической точке» (2018-2020 гг.).

Диссертация состоит из синтетической, физико-химической и каталитической части. В работе использованы методы свободнорадикальной полимеризации, УФ-полимеризации, криополимеризации, гравиметрии, потенциометрического и кондуктометрического титрования, УФ-видимой спектроскопии, ИК-спектроскопии, СЭМ, ДСК, ТГ, ГПХ, ДРС, электрофореза, реологических тестов.

Апробация работы и публикации. Результаты работы опубликованы в 18 публикациях: 3 публикации в журналах, включенных в базу данных Scopus, 2 публикации в изданиях, утвержденных Комитетом по контролю в области образования и науки Республики Казахстан, 12 тезисов докладов в материалах Международных и симпозиумов и конференций, получен 1 инновационный патент Республики Казахстан.