DOI: 10.31857/S0023291226050100
УДК 541.64:541.18

Оригинальная статья

Влияние природы функциональных сомономеров на электроповерхностные и сорбционные свойства микросфер с сульфонатными группами

Н.Н. Шевченко*, Е.М. Иванькова, Ю.О. Скуркис, О.Д. Якобсон

Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Российская Федерация
**E-mail: shevchenko_nn@pnpi.nrcki.ru*

Аннотация. Синтезированы сшитые полиэлектролитные частицы диаметром от 200 нм до 20 мкм на основе сополимеров *пара*-стиролсульфоната натрия (ССН) с различными акрилатными сомономерами (метакриловая кислота (МАК), бутилакрилат (БА), этилакрилат (ЭА)). Синтезированные частицы являются гидрогелями (степень набухания в воде составляет от 200 до 300%) и характеризуются бимодальным распределением по размерам. Введение БА в состав сомономерной смеси приводит к формированию полиэлектролитных частиц с минимальными диаметром (1÷5 мкм и 200÷700 нм) и концентрацией сульфонатных групп (1.3 ммоль/г). Максимальным содержанием ионогенных групп (2.9 ммоль/г) характеризуются гелевые частицы П(ССН-МАК). Морфология и диаметр гелевых частиц изучены методами оптической и растровой электронной микроскопии, состав исследован методом ИК-спектроскопии, концентрация сульфонатных и карбоксильных групп определена методами кондуктометрического и потенциометрического титрования. Показано, что сорбционная емкость по отношению к органическому загрязнителю (метиленовому синему) зависит не только от концентрации функциональных групп и определяется синергетическим эффектом трех взаимодействий (π–π, ион-ионных и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий).

Ключевые слова: полиэлектролитные частицы, гидрогели, адсорбция, метиленовый синий

Финансирование. Работа выполнена в рамках гос. задания (№1023031700036-2-1.4.4).

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция исследования – ШНН; анализ данных литературы – ШНН, анализ экспериментальных данных – ШНН, ЯОД, ИЕМ; написание (подготовка оригинального текста) – ШНН, ЯОД, СЮО; написание (редактирование и рецензирование) – ШНН, ЯОД.

Ссылка для цитирования: Шевченко Н.Н., Иванькова Е.М., Скуркис Ю.О., Якобсон О.Д. Влияние природы функциональных сомономеров на электроповерхностные и сорбционные свойства микросфер с сульфонатными группами. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 5. С. 727–742. https://doi.org/10.31857/S0023291226050100

© Шевченко Н.Н., Иванькова Е.М., Скуркис Ю.О., Якобсон О.Д., 2026

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ / COLLOID JOURNAL, 2026, vol. 88, no. 5, Pp. 727–742

DOI: 10.31857/S0023291226050100 Original Article

Influence of the Nature of Functional Comonomers on the Electrosurface and Sorption Properties of Microspheres with Sulfonate Groups

N.N. Shevchenko*, E.M. Ivan'kova, Yu.O. Skurkis, O.D. Iakobson

[1]Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov of National Research Centre "Kurchatov Institute" – Institute of Macromolecular Compounds, Saint Petersburg, Russian Federation
**E-mail: shevchenko_nn@pnpi.nrcki.ru*

Abstract. Cross-linked polyelectrolyte particles with diameters ranging from 200 nm to 20 μm were synthesized based on copolymers of sodium para-styrene sulfonate (SSN) with various acrylate comonomers (methacrylic acid (MAA), butyl acrylate (BA), ethyl acrylate (EA)). The synthesized particles are hydrogels (the degree of swelling in water ranges from 200 to 300%) and are characterized by a bimodal size distribution. The introduction of BA into the comonomer mixture leads to the formation of polyelectrolyte particles with minimal diameters (1÷5 μm and 200÷700 nm) and a concentration of sulfonate groups (1.3 mmol/g). Gel particles P(SSN-MAA) are characterized by the maximum content of ionogenic groups (2.9 mmol/g). The morphology and diameter of the gel particles were studied using optical and scanning electron microscopy, the composition was investigated using FTIR spectroscopy, and the concentration of sulfonate and carboxyl groups was determined using conductometric and potentiometric titrations. It was shown that the sorption capacity for an organic pollutant (methylene blue) depends not only on the concentration of functional groups but is determined by the synergistic effect of three interactions (π–π, ion-ion, and Van-der-Waals interactions).

Keywords: polyelectrolyte microspheres, hydrogels, adsorption, methylene blue

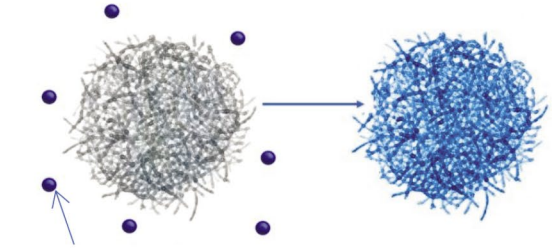
Funding. The work was carried out within the framework of the state assignment (No. 1023031700036-2-1.4.4).

Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

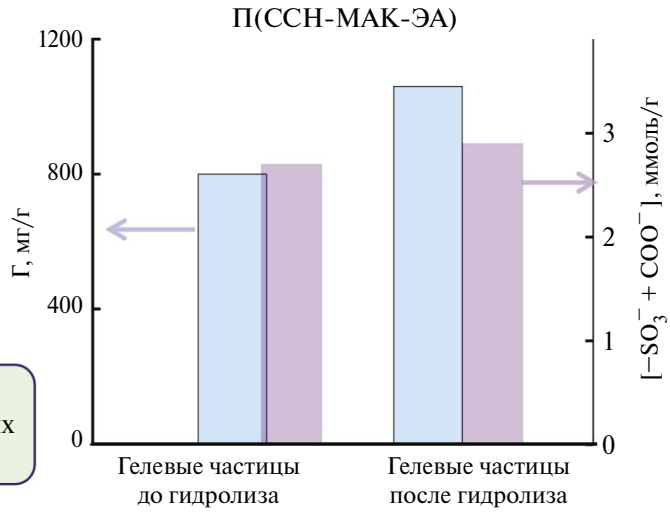
Authors' contributions. Research concept – SNN; literature data analysis – SNN, experimental data analysis – SNN, IOD, IEM; writing (original text preparation) – SNN, IOD, SYO; writing (editing and reviewing) – SNN, IOD.

For Citation: Shevchenko N.N., Ivankova E.M., Skyrkis Yu.O., Iakobson O.D. Influence of the Nature of Functional Comonomers on the Electrosurface and Sorption Properties of Microspheres with Sulfonate Groups. *Kolloidnyi zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(5):727–742. (In Russ.)
https://doi.org/10.31857/S0023291226050100

© Shevchenko N.N., Ivankova E.M., Skyrkis Yu.O., Iakobson O.D., 2026



Сорбционная емкость определяется синергетическим эффектом π–π, ион-ионных и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.



ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-химических свойств полиэлектролитных гетерогенных образцов является одним из ключевых этапов, позволяющих понять процессы, происходящие на границе раздела фаз [1]. Исследование электроповерхностных свойств полиэлектролитных нано- и микрочастиц дает возможность оценить, как сорбционные процессы (механизм сорбции, скорость и глубина) зависят от совокупности таких характеристик, как величина дзета-потенциала, концентрация, природа и степень диссоциации функциональных групп [2]. Полиэлектролитные нано- и микрочастицы по своему строению можно разделить на «жесткие» (непроницаемые для дисперсионной среды) и «мягкие» (гелевые, проницаемые для дисперсионной среды). В первом случае, функциональные группы локализованы только в поверхностном слое частиц, во втором, как в поверхностном слое, так и в объеме полиэлектролитных частиц. Существуют различные методы определения общей концентрации функциональных групп, к ним относятся методы ЯМР- и ИК-спектроскопии. Однако для оценки доступных к ион-ионному взаимодействию ионогенных групп чаще всего используют методы кондуктометрического и потенциометрического титрования [3–5]. Методы кондуктометрического и потенциометрического титрования для определения поверхностных групп у «жестких» полимерных частиц изучены давно, а данные, полученные этими методами, считаются точными. Исследование электроповерхностных свойств «мягких» полимерных нано- и микрочастиц представляет собой более сложную задачу, поскольку равновесия в таких гетерогенных системах могут достигаться за более длительный промежуток времени, что вызовет искажение в экспериментальных результатах, полученных различными методами. Сравнительный анализ данных, полученных методом кондуктометрического и потенциометрического титрования, а также исследование дзета-потенциала в зависимости от состава дисперсионной среды позволяет оценить степень доступности ионогенных групп и плотность заряда полиэлектролитных гелевых частиц. Однако в большинстве научных статей авторы для характеристики полиэлектролитных гелевых частиц применяют только один из методов [6–7]. Очевидно, что функциональные группы, локализованные в объеме полиэлектролитных частиц, будут вносить существенный вклад в величину сорбционной емкости частиц по отношению к различным молекулам. Сорбция лекарственных препаратов в поверхностном слое и объеме полиэлектролитных частиц открывает перспективу практического применения таких комплексов в области биотехнологии [8–9]. Кроме того, полиэлектролитные микрогели в настоящее время рассматриваются в качестве эффективных сорбентов органических красителей, присутствующих в сточных водах [10–12]. В зависимости от ионной природы органические красители делятся на катионные, анионные и неионогенные, поэтому для их эффективной сорбции из дисперсионных сред необходимы разные полиэлектролитные гели. Эффективное удаление катионных органических молекул (метиленового синего (МС), родаминов, доксорубицина и т. д.) возможно при использовании гелевых полиэлектролитов, полученных на основе мономеров, содержащих анионные функциональные группы [13–15]. В качестве таких гелевых полиэлектролитов уже исследованы гели на основе акриловой, метакриловой (МАК) и итаконовой кислот [16, 17], их сополимеров с акриламидом или *N*-изопропилакриламидом [18, 19], а также на основе поливинилового спирта [20]. Максимальная сорбционная емкость по отношению к катионному органическому красителю МС для таких гидрогелей составляет 600 мг/г [21, 22].

Также одним из перспективных направлений исследования в этой области является синтез гидрогелевых матриц на основе мономеров, содержащих сульфонатные группы, поскольку их наличие приводит к повышению ионообменной емкости при адсорбции катионных красителей. В качестве таких сомономеров изучают введение в состав полимерной цепи звеньев 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты [23]. В работе [24] описан синтез макро- и наногелей на основе (3-акриламидопропил)триметиламмоний хлорида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты. Показано, что гелевые материалы адсорбировали катионный краситель кристаллический фиолетовый, при этом максимальная сорбционная емкость составляла 14 мг/г. В нашей работе [25], показано, что микрогели на основе стиролсульфоната натрия или 3-сульфопропилметакрилата калия способны сорбировать катионный доксорубицин в концентрации более 900 мг/г, при этом сорбционная емкость зависит не только от концентрации сульфонатных групп и их природы (ароматическая или алифатическая), но и от степени набухания макрогелей и объема микропор. Установление взаимосвязи «структура гелевых полиэлектролитов (величина дзета-потенциала, концентрация, природа и степень диссоциации функциональных групп)–адсорбционные свойства» позволит оценить перспективы использования разрабатываемых новых гелей в качестве сорбентов, как в области биотехнологии, так и в области очистки водных стоков от органических катионных красителей.

Целью данной работы был синтез сферических гелевых микросфер на основе сополимеров стиролсульфоната натрия с различными акрилатами (МАК, ЭА, БА). Проведены исследование электроповерхностных свойств синтезированных полиэлектролитных гелевых частиц: кондуктометрическое титрование, потенциометрическое титрование, ионообменная емкость, исследование дзета-потенциала в зависимости от состава дисперсионной среды, изучение влияния кислотного гидролиза на электроповерхностные свойства гелевых микрочастиц, определение структуры синтезированных полиэлектролитных частиц методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, размера и структуры поверхностного слоя методами растровой электронной микроскопии и оптической микроскопии, изучение сорбционных свойств полученных гелевых частиц по отношению к катионному органическому красителю – МС, анализ взаимодействий адсорбент–адсорбат путем сравнения линейных изотерм адсорбции в моделях Ленгмюра и Фрейндлиха.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Синтез частиц проводили с использованием следующих реактивов: натриевая соль стиролсульфоната (ССН) и метакриловая кислота (МАК, Sigma Aldrich, Германия), *N*,*N*'-метилен-бис-акриламид (МБА) (ООО «Вектон», Россия), этилакрилат (ЭА) и бутилакрилат (БА) (ООО «Вектон», Россия), персульфат калия ($K_2S_2O_8$, ООО «Вектон», Россия), Span 80 (Sigma Aldrich, Германия), Tween 80 (Sigma Aldrich, Германия). МАК, ЭА и БА очищали вакуумной перегонкой по стандартной методике, персульфат калия очищали перекристаллизацией из воды. Другие мономеры и эмульгаторы использовали без предварительной очистки. Для исследования частиц использовали NaCl, HCl, NaOH, этанол (ООО «Вектон», Россия), циклогексан (АО «ЛенРеактив, Россия), метиленовый синий (МС, ООО «Вектон», Россия) без предварительной очистки.

Синтез полиэлектролитных частиц

Синтез полиэлектролитных частиц проводили в трехгорлой колбе, оснащенной верхнеприводной мешалкой и обратным холодильником. Сначала в колбе растворяли 0.85 г эмульгатора Span 80 в 12 мл циклогексана при температуре 50°C. Параллельно готовили раствор реагентов в воде, последовательно растворяя на ультразвуковой бане при температуре 50°C Tween 80, ССН (1.8 г), раствор МАК (30–52 масс. % от ССН) с ЭА или БА (0–10 масс. % от ССН), МБА (50 масс. % от общего содержания мономеров) и $K_2S_2O_8$ (3 масс. % от общего содержания мономеров). Количество эмульгаторов составляло 5 масс. % от общего содержания эмульсии (мономеры и растворители), массовое соотношение Tween 80/Span 80 составляло 16/84 (ГЛБ = 6). Сразу после растворения $K_2S_2O_8$ приготовленный раствор вносили в трехгорлую колбу. Образовавшуюся эмульсию перемешивали в течение 30 мин со скоростью 500 об/мин при температуре 50°C для достижения равновесия. Затем температуру повышали до 70°C и продолжали реакцию в течение 3 ч при постоянном перемешивании. Ряд азотсодержащих мономеров и добавок (например, акрилонитрил, акриламид, *N*,*N*,*N*',*N*'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭД)) способны инициировать низкотемпературную (20–50°C) полимеризацию в присутствии персульфата калия за счет комплексообразования или редокс-механизмов [26]. Однако в исследуемой системе (без ТМЭД) вязкость раствора не менялась в течение нескольких часов даже при 50°C, что исключает полимеризацию на этапе смешения мономеров. Процесс начинается только при нагревании до 70°C. После синтеза непрореагировавшие мономеры, эмульгатор и циклогексан удаляли центрифугированием в течение 30 мин при 10000 об/мин (Centrifuge 5804, Eppendorf, Германия), редиспергируя осажденные частицы в водно-спиртовой смеси (объемное соотношение 60:40).

Определение размера и формы частиц

Морфологические характеристики (диаметр и форма) синтезированных частиц исследовались методами оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Визуализацию в оптическом диапазоне осуществляли на микроскопе МИКМЕД-5 (Россия) при увеличении ×1500. Подготовка проб включала диспергирование полиэлектролитных

частиц в дистиллированной воде с последующим контрастированием этанольным раствором МС (30 мкл). Фотографирование проводилось полностью высушенных на предметном стекле частиц. Морфологию и микроструктуру образцов исследовали методом РЭМ на микроскопе высокого разрешения SUPRA 55 VP (Carl Zeiss, Германия). Подготовка проб заключалась в нанесении высушенных полиэлектролитных частиц на стеклянные подложки с последующим напылением проводящего слоя золото-палладий (Au/Pd) для предотвращения накопления статического заряда. Расчет распределения частиц по размерам производили с использованием программы ImageJ.

Исследование химической структуры полиэлектролитных частиц

Химический состав полиэлектролитных частиц был подтвержден методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Измерения проводили на ИК-Фурье-спектрометре IR Affinity-1S (Shimadzu, Япония), оснащенном приставкой НПВО с алмазной призмой. Регистрацию спектров осуществляли в диапазоне волновых чисел 4000–400 $см^{-1}$ с усреднением по 32 сканированиям для повышения соотношения сигнал/шум.

Определение содержания функциональных групп

Количественное определение сульфонатных и карбоксильных групп осуществлялось методами кондуктометрического и потенциометрического титрования, а также путем измерения ионообменной емкости (ИОЕ). Определение ИОЕ проводилось согласно следующей методике: навеску микрочастиц массой 0.2 г диспергировали в 10 мл 0.5 н. раствора HCl и выдерживали в течение 24 ч для перевода функциональных групп в Н-форму. Избыток кислоты удаляли путем последовательного центрифугирования и редиспергирования в водно-этанольном растворе (соотношение 60:40), после чего образцы подвергали лиофильной сушке. Далее частицы повторно диспергировали в 20% водном растворе NaCl на 24 ч для протекания ионного обмена. Концентрацию выделившейся кислоты определяли методом титрования (0.01 н. раствор NaOH) в токе аргона с использованием фенолфталеина в качестве индикатора.

Определение содержания функциональных групп методом потенциометрического и кондуктометрического титрования проводили в токе аргона: навеску полиэлектролитных частиц (40 мг) диспергировали в 10 мл бидистиллированной воды, вносили известный избыток HCl (0.01 н.), после чего оттитровывали HCl, сульфонатные и карбоксильные группы водным раствором NaOH (0.01 н.), определяя значения pH или электропроводности дисперсии с помощью pH-метра SevenMulti или кондуктометра SevenMulti соответственно (MetlerToledo, Швейцария).

Кислотный гидролиз полиэлектролитных частиц

Полиэлектролитные частицы, синтезированные в присутствии ЭА или БА, были выдержаны в течение 3 дней в среде HCl (2 н.) при постоянном перемешивании и температуре 40°C. После этого полиэлектролитные частицы отмывали трехкратным последовательным центрифугированием и редиспергированием в бидистиллированной воде, далее частицы сушили при комнатной температуре. После гидролиза проводили повторное определение концентрации функциональных групп и изучали химическую структуру методом ИК-спектроскопии.

Определение степени набухания

Степень объемного набухания частиц (S, %) рассчитывали как отношение объема образца, достигшего состояния термодинамического равновесия в бидистиллированной воде (25°C, 24 ч), к объему исходного сухого порошка. Расчет проводили по формуле (1) [27]:

$$S = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где V – объем частиц после набухания, $см^3$; V_0 – исходный объем частиц, $см^3$.

Исследование дзета-потенциала полиэлектролитных частиц

Электрокинетический потенциал (дзета-потенциал) микрочастиц измеряли методом лазерного доплеровского электрофореза на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) в среде NaCl (0.9 масс. %). При расчете значений использовали следующие параметры: для фазы полистирола – показатель преломления (RI) 1.590 и коэффициент поглощения 0.010; для дисперсионной среды (вода) – вязкость 0.8872 сПз и RI 1.330. Измерения проводили в одноразовых U-образных капиллярных кюветах (Malvern). Электроповерхностные свойства гелевых частиц варьировали путем изменения состава дисперсионной среды с применением стандарт-титров (ООО «Экрос», Россия). Дзета-потенциал регистрировали после достижения межфазного равновесия (в течение 2 ч); итоговый результат представлял собой среднее значение трех независимых серий по 15 циклов измерения в каждой.

Определение сорбции метиленового синего

Определение сорбционной емкости синтезированных полиэлектролитных частиц в отношении МС проводили спектрофотометрическим методом (спектрофотометр QE65000 (Ocean Optics, США)). Для этого 1.1–4.3 мг синтезированных частиц выдерживали в водном растворе МС с концентрацией от $4.8 \cdot 10^{-5}$ до $1.45 \cdot 10^{-3}$ моль/л в течение 2 ч. Согласно предварительно полученным кинетическим зависимостям, данного времени достаточно для достижения стационарного состояния (при котором сорбируется более 95% МС), дальнейший прирост сорбционной емкости

не превышает 1% в час. После чего частицы осаждали с помощью центрифугирования, а растворы супернатанта с несорбированным МС изучали методом оптической спектроскопии в видимой области ($\lambda = 662$ нм). Концентрацию МС определяли с помощью предварительно построенной калибровочной прямой.

Анализ экспериментальных данных по сорбционной емкости в отношении МС проводили с помощью моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Для этого строили линейные изотермы и рассчитывали параметры по формулам (2) и (3) для моделей Ленгмюра и Фрейндлиха соответственно:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{C_e \cdot K_L} \cdot \frac{1}{q_{макс}} + \frac{1}{q_{макс}}, \quad (2)$$

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (3)$$

где q – величина адсорбции, моль/г; $q_{макс}$ – максимальная величина адсорбции, моль/г; K_L – константа Ленгмюра, г/ммоль; C_e – равновесная концентрация, моль/г; K_F – константа Фрейндлиха (при $C = 1$ моль/л $K_F = q_{макс}$); $1/n$ – константа (адсорбционный показатель, зависящий от температуры и природы адсорбента).

Оценку применимости теоретической модели изотерм адсорбции к полученным экспериментальным данным проводили на основе коэффициента детерминации (R^2), рассчитанного в программном обеспечении Origin 9.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез полиэлектролитных частиц

В работе были синтезированы полиэлектролитные частицы, представляющие собой трехмерные гелевые матрицы. Ранее нами было показано [28, 29], что полиэлектролитные частицы на основе сополимера *пара*-стиролсульфоната натрия являются хорошими сорбентами по отношению к катионным органическим красителям (фуксину и МС). Настоящая работа посвящена исследованию влияния функциональных гидрофильных сомономеров, содержащих карбоксильные или карбонильные фрагменты (МАК, ЭА или БА), на свойства полиэлектролитной цепи. Предполагается, что инкорпорирование подвижных звеньев с карбоксильными группами в трехмерную матрицу обеспечит повышение сорбционной емкости гелевых частиц по отношению к органическим катионным красителям. С целью формирования карбоксильных групп в структуре полимерных сшитых цепей на основе сополимеров ССН с ЭА (или БА) такие полиэлектролитные гелевые частицы подвергали кислотному гидролизу. Синтез полимерных частиц осуществлялся методом обратной суспензионной сополимеризации; детальное описание методики и состава реакционных смесей представлено в экспериментальной части и табл. 1 соответственно. Для стабилизации эмульсии использована смесь поверхностно-активных веществ (ПАВ) Span 80 (ГЛБ 4.3) и Tween 80 (ГЛБ 15). Согласно литературным данным [30, 31], наиболее плотный адсорбционный слой формируется при раздельном введении эмульгаторов: Span 80 – в масляную фазу, Tween 80 – в водную. Это исключает стадию диффузии ПАВ и ускоряет достижение равновесия (30 мин). Данный подход, ранее позволивший получить сферические гели [29], в настоящей работе применен для синтеза микросфер с повышенной сорбционной емкостью. Формирование трехмерной полимерной сетки обеспечивалось введением сшивающего агента – МБА. Полученные полиэлектролитные частицы характеризовались близкими значениями степени набухания: G1 – 274%, G2 – 303%, G3 – 303%, G4 – 326%. Такие значения степени равновесного набухания для полученных полиэлектролитных гелевых частиц свидетельствуют о формировании полимерных сеток со сходной топологией и плотностью сшивки. Это позволяет предположить, что варьирование природы сомономера (МАК, ЭА, БА) в изученных диапазонах не оказывает определяющего влияния на макроскопическую пористость и гидрофильность гелевой фазы. Концентрация МБА, равная 50 масс. %, является оптимальной для сохранения целостности и сферичности гелевых микрочастиц. Кажущееся противоречие между высоким содержанием МБА в реакционной системе и высокой степенью набухания объясняется тем, что эффективная плотность сшивки не соответствует теоретической (исходя из загрузки МБА), часть винильных групп МБА не входит в состав полимерной сетки [32].

Исследование концентрации функциональных групп методами кондуктометрического и потенциометрического титрования позволило определить как общее содержание ионогенных групп в полиэлектролитных частицах, так и количественно оценить содержание сульфонатных и карбоксильных групп (табл. 1). Близкие значения, полученные двумя независимыми методами, свидетельствуют о полноте протекания ионообменных процессов в ходе титрования и подтверждают отсутствие значимых систематических погрешностей при определении концентрации как сильнодиссоциирующих (сульфонатных), так и слабодиссоциирующих (карбоксильных) групп. Очевидно, что соотношение сульфонатных и карбоксильных групп в полиэлектролитных частицах зависит от состава мономерной смеси. Так, введение в состав реакционной смеси МАК уменьшает более чем на 50% содержание в полиэлектролитных частицах сульфонатных групп – опыт G2 (табл. 1). При этом, в присутствии в качестве функциональных сомономеров ЭА (или БА) снижение содержания в полиэлектролитных частицах сульфонатных групп не превышает 30% (опыты G3 и G4). При сополимеризации ССН с МАК константы сополимеризации существенно различаются: сополимеризация в условиях нитроксид-опосредованной полимеризации позволила вычислить произведение $r_{МАК} \cdot r_{ССН} = 0.59$, что свидетельствует о статистическом распределении звеньев МАК и ССН в полимерной цепи [33]. Поскольку МАК обладает высокой склонностью к гомополимеризации ($r_{МАК} > 1$), она может встраиваться в цепь быстрее, формируя обогащенные

карбоксильными группами участки. Это создает локальную избыточную плотность отрицательного заряда, что, в сочетании с ион-ионным отталкиванием, дополнительно препятствует присоединению объемных сульфонатных групп. Для алкилакрилатов (ЭА, БА) характерны меньшие значения относительной активности ($r_{ЭА,\ БА}<1$), что обеспечивает более равномерное распределение звеньев ССН и сохранение высокой плотности сульфонатных групп. Методом ИОЕ также было определено содержание ионогенных функциональных групп в полиэлектролитных частицах. Показано, что полученные значения для полиэлектролитных частиц на основе сополимеров ССН с функциональными сомономерами (МАК, ЭА, БА – опыты G2, G3 и G4) на 10–15% ниже значений концентрации функциональных групп, полученных методами кондуктометрического и потенциометрического титрования. Некоторое занижение значений ИОЕ по сравнению с данными титрования наблюдается для полиэлектролитов, содержащих в структуре одновременно сильно- и слабодиссоциирующие группы. В литературе данный эффект связывают с неполным переводом полимера в заданную ионную форму (ввиду использования однократной обработки в статическом режиме вместо колоночного), действием эффекта Доннана, а также со стерическими ограничениями и пространственной недоступностью части ионогенных центров [34, 35]. Напротив, при кондуктометрическом и потенциометрическом титровании, проводимом в токе аргона при постоянном перемешивании, происходит пошаговая нейтрализация ионов водорода. Это непрерывно смещает химическое равновесие диссоциации слабых карбоксильных групп в сторону их полной ионизации. По мере нейтрализации кислотных центров эффективный заряд сетки и доннановское осмотическое давление динамически изменяются, что в конечной точке титрования позволяет зафиксировать полную концентрацию всех функциональных групп в объеме геля. Таким образом, в исследуемых условиях данные потенциометрии и кондуктометрии являются более объективными и достоверными.

Морфология полиэлектролитных гелевых частиц была исследована методами оптической и растровой электронной микроскопии (рис. 1). Полученные образцы характеризуются бимодальным распределением: наряду с основной фракцией микросфер (1–15 мкм, оптическая микроскопия) выявлено присутствие незначительного количества наночастиц (до 2 об. %, РЭМ) (табл. 2). На данном этапе зависимость содержания наноразмерной фазы от природы функционального сомономера не установлена. Оптимизация условий синтеза для получения мономодальных частиц и детальное изучение влияния состава сомономеров на гистограммы распределения будут предметом дальнейших исследований.

По данным оптической микроскопии после сорбции молекул МС микросферы сохраняют свою сферическую форму. Показано, что только микрочастицы П(ССН-*со*-МАК-*со*-БА) характеризуются минимальным распределением – средний размер составляет от 1 до 6 мкм, при этом микрочастицы П(ССН-*со*-МАК)

Таблица 1. Состав мономерной смеси при проведении обратной суспензионной сополимеризации и характеристики полученных полиэлектролитных частиц

Table 1. Composition of the monomer mixture during inverse suspension copolymerization and characteristics of the polyelectrolyte particles obtained

Опыт	Состав реакционной смеси			Концентрация функциональных групп						
	ССН/H_2O, масс. %	ФС/ССН, масс. %	МБА/Мон., масс. %	Кондуктометрическое титрование, ммоль/г			ИОЕ, ммоль/г	Потенциометрическое титрование, ммоль/г		
				[$-SO_3^-$]	[COO^-]	Общее содер.		[$-SO_3^-$]	[COO^-]	Общее содер.
G1	22.5	–	50	2.2	–	2.2	2.3	2.2	–	2.2
G2		45 (МАК)		0.9	1.6	2.5	1.9	0.6	2.3	2.9
G3		45 (МАК+БА)		1.5*		1.5	1.3	1.3*		1.3
G4		45 (МАК+ЭА)		1.4	1.3	2.7	2.1	0.9	1.4	2.3

Примечание. ФС – функциональные сомономеры: МАК, ЭА, БА, массовое соотношение МАК:ЭА(БА) в опытах G3 и G4 составляет 80:20. Концентрация инициатора $K_2S_2O_8$ во всех случаях составляла 3 масс. %.

*На кривых титрования не удалось определить переходы, связанные с различным типом групп. Концентрация функциональных групп определена для полиэлектролитных частиц до гидролиза.

Note. FC – functional comonomers: MAA, EA, BA; the MAA:EA(BA) mass ratio in experiments G3 and G4 was 80:20. The initiator concentration, $K_2S_2O_8$, was 3 wt % in all cases.

*No transitions associated with different group types could be found in titration curves. The concentration of functional groups was determined for polyelectrolyte particles before hydrolysis.

характеризуются самым широким распределением по размерам – формируются гелевые частицы с размером от 1 до 16 мкм. Сравнительный анализ микрофотографий РЭМ образцов G3 и G4 до и после кислотной обработки показал, что гидролиз функциональных групп не приводит к трансформации морфологии поверхности (рис. 1 и 2). Сохранность текстуры поверхностного слоя подтверждает, что деструктивные процессы затрагивают лишь боковые цепи сомономеров, не нарушая целостности основной трехмерной сетки геля. В результате гидролиза концентрация ионогенных групп возрастает на 7% для сополимера с БА (G3) и на 11% для образца с ЭА (G4). Более выраженное увеличение содержания групп в случае G4 может быть связано

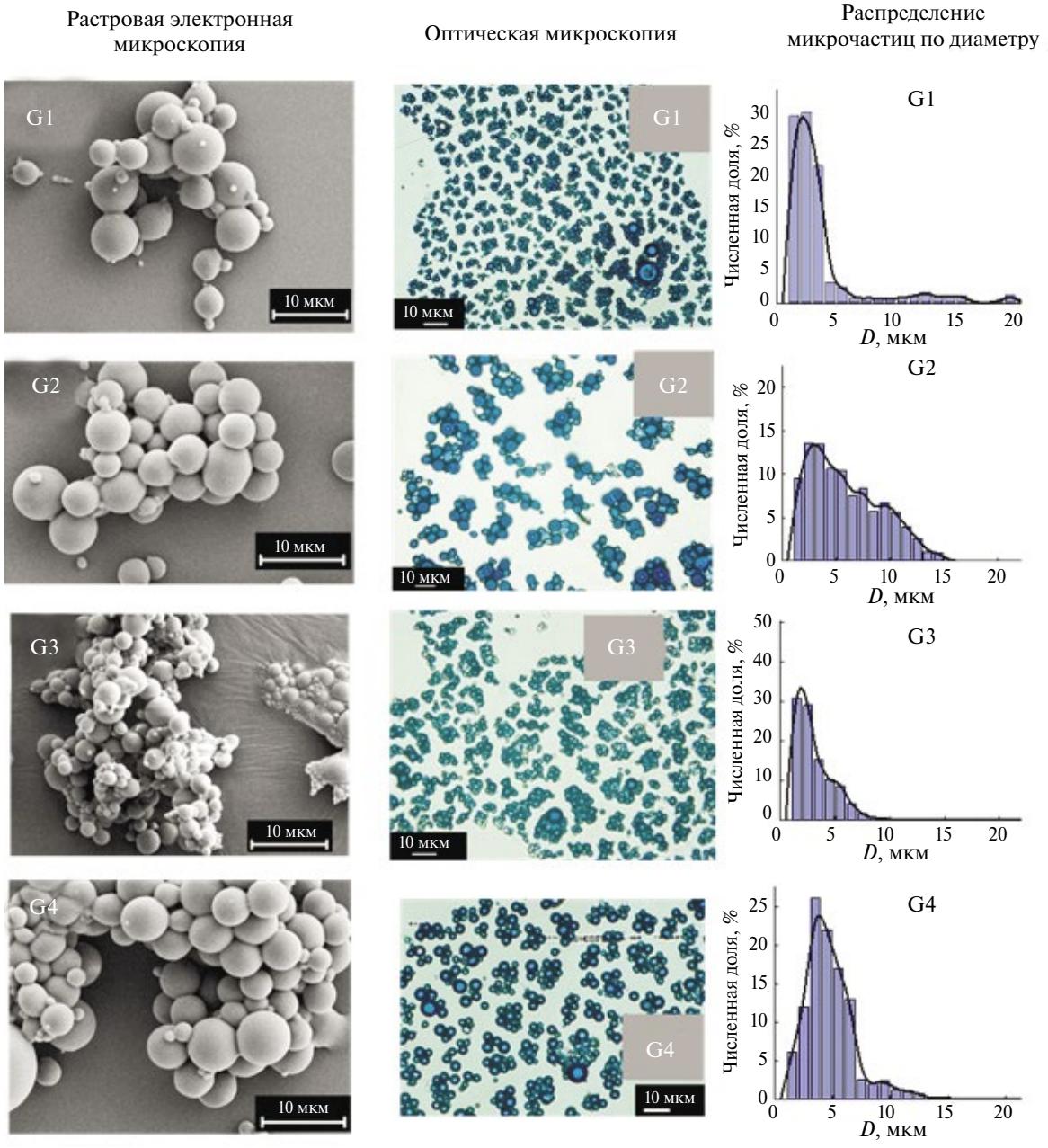


Рис. 1. Микрофотографии РЭМ и оптической микроскопии полиэлектролитных частиц ПССН (G1), П(ССН-*со*-МАК) (G2), П(ССН-*со*-МАК-*со*-БА) (G3) и П(ССН-*со*-МАК-*со*-ЭА) (G4), а также их распределение по размерам (расчет для оптических микрофотографий)

Fig. 1. SEM and optical microphotographs of polyelectrolyte particles of PSSN (G1), P(SSN-*co*-MAA) (G2), P(SSN-*co*-MAA-*co*-BA) (G3) and P(SSN-*co*-MAA-*co*-EA) (G4), as well as their size distribution (calculation for optical microphotographs)

с меньшей длиной алкильного радикала в ЭА, что облегчает диффузию гидролизующего агента к эфирным связям внутри полимерной сетки.

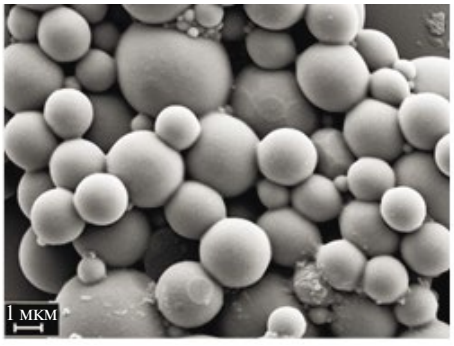
Исследование электрокинетических свойств показало, что гелевые частицы сохраняют агрегативную устойчивость в широком диапазоне pH (от 2 до 10), значения дзета-потенциала варьируются в узком интервале (от –25 до –29 мВ) (рис. 3). С одной стороны, наличие звеньев стиролсульфоната натрия – сильного полиэлектролита, сульфонатные группы которого диссоциированы во всем исследованном диапазоне pH, обеспечивает постоянство дзета-потенциала. Из литературы известно, что в полиэлектролитах степень диссоциации сульфонатных групп ограничена конденсацией противоионов (теория Мэннинга–Оосавы) и составляет 0.35–0.40 в бессолевых водных растворах [36]. Однако увеличение концентрации нейтральной соли повышает степень диссоциации. Исследование зависимости дзета-потенциала гелевых микрочастиц от pH мы проводили на фоне высокой концентрации фонового электролита (0.9 масс. %). Таким образом, можно полагать, что значения диссоциации сульфонатных групп в исследуемых частицах выше, чем 0.4. При переходе в щелочную среду диссоциация слабых карбоксильных групп нивелируется высокой плотностью отрицательного заряда сульфонатных групп. С другой стороны, значения степени набухания гелевых микрочастиц при pH 10 возрастают на 15–25%, ионизация карбоксильных групп приводит к набуханию микрочастиц. Таким образом, увеличение абсолютного заряда компенсируется увеличением объема самой частицы и пространственным перераспределением зарядов относительно плоскости скольжения фаз.

Таблица 2. Объемная и численная доля полиэлектролитных гелевых частиц (из данных РЭМ, расчет на основании не менее 200 частиц в программе ImageJ)

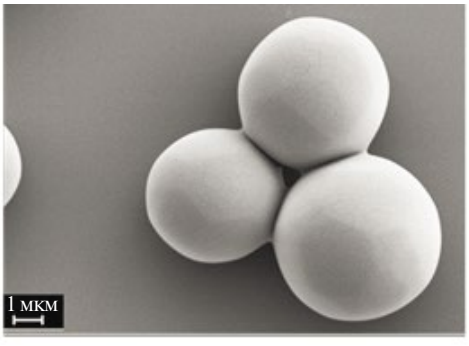
Table 2. Volume and number fractions of polyelectrolyte gel particles (from SEM data, calculation based on at least 200 particles in the ImageJ program)

Номер образца	Объемная доля, %		Численная доля, %	
	<1 мкм	>1 мкм	<1 мкм	>1 мкм
G1	0.4	99.6	58.9	41.1
G2	0.2	99.8	18.3	81.7
G3	1.9	98.1	64.8	35.2
G4	0.3	99.7	30.2	69.8

Анализ химического состава полученных частиц проводили методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения, полученные ИК-спектры представлены на рис. 4. На содержание в частицах структуры полистиролсульфоната указывают полосы пропускания при 675 $см^{-1}$, что соответствует C–S и C–H связям в сульфонатной группе, присоединенной к ароматическому кольцу. Валентные ассиметричные колебания при 1179 $см^{-1}$ и валентные симметричные при 1022 $см^{-1}$ также указывают на наличие в структуре группы SO_3^-, замещенной в *пара*-положение, что подтверждается плоскостными колебаниями 1113 $см^{-1}$. Полосы пропускания при 834 и 772 $см^{-1}$, соответствуют деформационным колебаниям δ(C–H) ароматического кольца. Полоса пропускания при 1650 $см^{-1}$ намного шире относительно исходных мономеров. Это может быть связано с одновременным перекрыванием валентных колебаний *ν*(C=C) ароматического кольца ПССН и валентных колебаний ν(C–O), принадлежащих структуре МБА, с валентными колебаниями *ν*(C=C) винильной группы МБА (полоса пропускания при 1620 $см^{-1}$). На содержание в частицах МБА также указывает полоса при 1522 $см^{-1}$, соответствующая деформационным колебаниям δ(N–H) [37]. В ИК-спектрах исследуемых микросфер характеристические полосы поглощения карбонильных групп акрилатных сомономеров (эфирные группы ЭА/БА и карбоксильные группы МАК в области 1700–1730 $см^{-1}$) испытывают сильное уширение и перекрываются с интенсивной полосой



G3



G4

Рис. 2. Микрофотографии РЭМ полиэлектролитных частиц П(ССН-*со*-МАК-*со*-БА) (G3) и П(ССН-*со*-МАК-*со*-ЭА) (G4) после гидролиза

Fig. 2. SEM microphotographs of polyelectrolyte particles P(SSN-*co*-MAA-*co*-BA) (G3) and P(SSN-*co*-MAA-*co*-EA) (G4) after hydrolysis

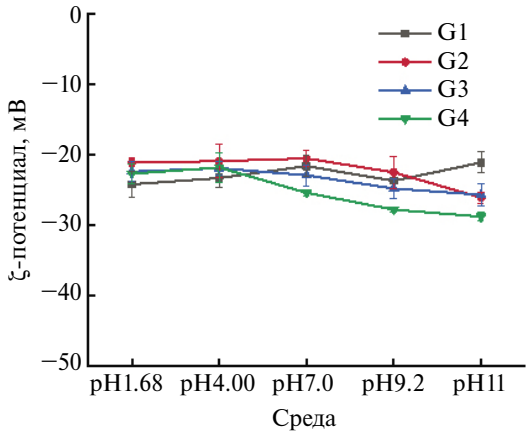


Рис. 3. Зависимость электрокинетических свойств полиэлектролитных частиц от pH

Fig. 3. Dependence of electrokinetic properties of polyelectrolyte particles on pH

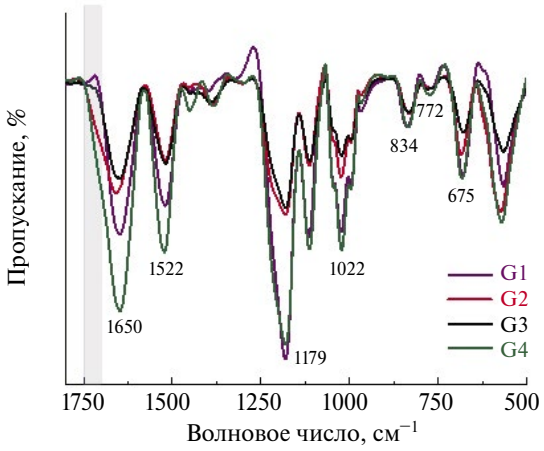


Рис. 4. ИК-спектры полиэлектролитных частиц ПССН (G1), П(ССН-*со*-МАК) (G2), П(ССН-*со*-МАК-*со*-БА) (G3) и П(ССН-*со*-МАК-*со*-ЭА) (G4)

Fig. 4. FTIR spectra of polyelectrolyte particles PSSN (G1), P(SSN-*co*-MAA) (G2), P(SSN-*co*-MAA-*co*-BA) (G3) and P(SSN-*co*-MAA-*co*-EA) (G4)

Амид-I сшивателя МБА (максимум при 1650 $см^{-1}$). Вследствие этого сильного наложения в программе обработки спектров рассчитывалась общая площадь уширенной полосы в интервале от 1570 до 1750 $см^{-1}$. Таким образом, для гелевых частиц G1 П(ССН-МБА) значения соотношений площадей S_{1650}/S_{1522} и S_{1650}/S_{834} отражают вклад исключительно самого сшивающего агента – МБА (табл. 3). В случае же сополимеров вхождение звеньев МАК, ЭА и БА приводит к появлению дополнительных карбонильных групп (C=O), в результате возрастает интегральная площадь полосы поглощения при 1650 $см^{-1}$ относительно референсных пиков полистирола (834 $см^{-1}$) и МБА (1522 $см^{-1}$). Следует отметить, что для микрочастиц на основе сополимера ССН с БА, неизменное соотношение S_{1650}/S_{1522} при одновременном росте S_{1650}/S_{834} обусловлено спецификой регистрации спектров в режиме НПВО. Метод НПВО чувствителен к составу приповерхностного слоя толщиной в несколько микрон. Локальная гетерогенность микросфер и возможное перераспределение цепей БА в поверхностном слое могут незначительно варьировать интенсивность сигналов функциональных групп на самой поверхности частиц. После проведения кислотного гидролиза в ИК-спектрах образцов П(ССН-*со*-МАК-*со*-БА) и П(ССН-*со*-МАК-*со*-ЭА) было зафиксировано уширение полосы поглощения в интервале волновых чисел 1755–1570 $см^{-1}$. Увеличение площади пика акрилатных групп для частиц П(ССН-*со*-МАК-*со*-БА) (G3) после гидролиза составляет 16%, в то время как для частиц П(ССН-*со*-МАК-*со*-ЭА) (G4) всего 10%. Поскольку данные ИК-спектроскопии находятся в некотором противоречии с данными кондуктометрического титрования, то очевидно, что на ИК-спектрах мы наблюдаем смещение полосы карбонильной группы C=O. Такой смещение для карбонильной группы характерно в условиях сильного межмолекулярного взаимодействия, что приводит к нивелированию их вклада в ИК-спектр [38].

Таблица 3. Соотношение площадей пиков акрилатных групп (соответствующие колебаниям C–O, O–C=O и C=O) к пику полистирола и пику МБА

Table 3. The ratio of the peak areas of acrylate groups (corresponding to C–O, O–C=O and C=O vibrations) to the polystyrene peak and the MBA peak

	Соотношение площадей					
	G1	G2	G3	G3 после гидролиза	G4	G4 после гидролиза
$S_{1650/834}$	5.5	8.7	5.9	7.0	11.9	13.2
$S_{1650/1522}$	1.6	2.2	1.6	1.6	2.2	2.2

Адсорбция метиленового синего

В работе исследовано влияние физико-химических свойств полиэлектролитных гелей на адсорбцию катионного органического красителя – МС. Данный краситель широко применяется во многих областях и активно исследуется. Так, МС, известный также как Basic Blue 9, применяется в текстильной промышленности для окрашивания натуральных волокон (хлопок, шерсть, шелк), бумаги и кожи. Его часто используют в качестве модельного загрязнителя при исследовании фотокаталитических материалов и технологий очистки воды. Он широко используется как антисептик и дезинфицирующее средство в ветеринарии и аквакультуре (для лечения грибковых и бактериальных инфекций рыб) [39]. Несмотря на это, актуальной остается задача очистки сточных вод от такого катионного органического красителя. В работе сорбцию МС проводили как на исходные полиэлектролитные частицы, так и на

частицы после кислотного гидролиза. На рис. 5 приведены изотермы адсорбции МС на гелевые частицы. Полиэлектролитные частицы ПССН (G1), в структуре полимерных цепей которых содержатся только сульфонатные группы, характеризуются максимальной сорбционной емкостью, равной 2.7 ммоль/г. В то же время для полиэлектролитных частиц П(ССН-*со*-МАК) (G2) и П(ССН-*со*-МАК-*со*-ЭА) (G4) значение максимальной сорбционной емкости составляют 2.4 и 2.05 ммоль/г соответственно. Снижение сорбционной емкости для гелевых частиц G2 и G4 коррелирует с уменьшением содержания в полиэлектролитных частицах сульфонатных групп (табл. 1). Таким образом, сопоставимые значения степени набухания исследуемых гелей наряду со снижением сорбционной емкости образцов G2 и G4 (на 11 и 24% соответственно по сравнению с G1) позволяют предположить, что основной вклад в процесс сорбции вносят ион-ионные взаимодействия между отрицательно заряженными сульфонатными группами ПСС и катионным красителем МС.

Следует отметить, что величина максимальной сорбционной емкости не соответствует концентрации ионогенных групп, если предполагать только ионионные взаимодействия между заряженными группами адсорбента и адсорбата, следовательно, процесс сорбции определяется не только ион-ионными взаимодействиями. Анализ изотерм адсорбции МС для образцов ПССН (G1) и П(ССН-*со*-МАК-*со*-ЭА) (G4) показывает, что в области концентраций 0.9–1.3 $г_{мс}/г_{полимера}$ наблюдается плато, а с дальнейшим увеличением содержания МС в дисперсионной среде адсорбционная емкость снижается. Можно сделать предположение, что при достижении максимума сорбции изменяется механизм взаимодействия в системе полиэлектролитная частица:МС. Снижение адсорбционной емкости при дальнейшем росте концентрации МС, вероятно, обусловлено конформационной перестройкой полимерных цепей и стерическим вытеснением адсорбата вследствие осмотического сжатия гелевой матрицы. Эта гипотеза требует экспериментального подтверждения, что будет сделано в ходе дальнейших исследований. Наблюдаемое увеличение сорбционной емкости на 15% после гидролиза свидетельствует о росте гидрофильности полимерной матрицы и формировании дополнительных карбоксильных групп, которые выступают в роли новых центров связывания катионного красителя МС. После гидролиза набухание гелей при нейтральных значениях pH не изменилось – разница в измерениях составила менее 3%, что находится в пределах погрешности измерения. Таким образом, полученные гелевые микрочастицы в процессе гидролиза характеризуются неизменяющейся плотностью сшивки. Рост сорбционной емкости по отношению к МС обусловлен увеличением концентрации доступных функциональных групп, способных к ионному обмену, а не связан с деструкцией узлов сшивки в геле.

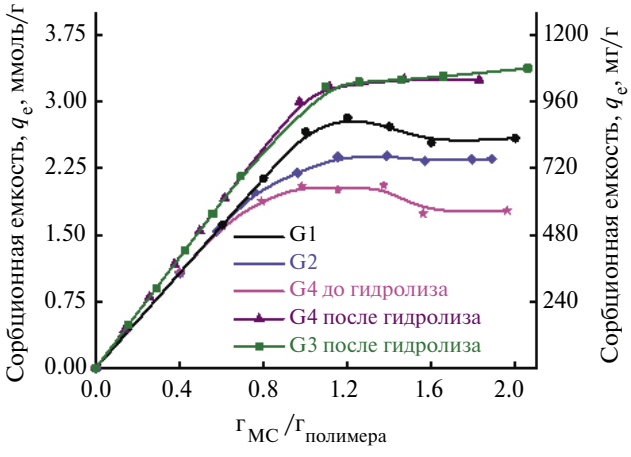


Рис. 5. Изотермы адсорбции метиленового синего на полиэлектролитные частицы

Fig. 5. Adsorption isotherms of methylene blue on polyelectrolyte particles

Математическое описание процесса адсорбции выполнено с применением классических моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Сравнительный анализ полученных констант и коэффициентов корреляции, представленных в табл. 4, позволяет оценить степень сходимости эмпирических данных с теоретическими моделями. В основе модели Ленгмюра лежит концепция мономолекулярной адсорбции на гомогенной поверхности с фиксированным числом энергетически эквивалентных активных центров. В противоположность ей, уравнение Фрейндлиха применяется для описания полимолекулярного процесса на гетерогенных поверхностях, характеризующихся энергетической неоднородностью центров адсорбции. Полученные коэффициенты детерминации для модели Ленгмюра показали низкие значения (0.62–0.76) для всех исследуемых частиц. Это свидетельствует о низкой применимости данной теории к процессам, происходящим при адсорбции, что, вероятно, связано со сложностью морфологии адсорбента или гетерогенным характером сорбции. Аппроксимация изотерм адсорбции с помощью модели Фрейндлиха позволила получить коэффициенты детерминации в диапазоне R^2 0.89–0.91. Данные результаты свидетельствуют о достаточной адекватности модели и подтверждают допущение о многослойном характере процесса на энергетически неоднородных активных центрах гелевых частиц.

Сравнительный анализ параметров модели Фрейндлиха для различных полиэлектролитных частиц выявил существенные различия в их адсорбционной способности. Для гомополимерных частиц ПССН (G1) константа K_F, характеризующая емкость адсорбента, составила 4.27 при значении $1/n = 0.36$. Введение сополимерных звеньев (МАК и ЭА) привело к росту K_F до 4.73, однако наиболее выраженный эффект наблюдался после гидролиза частиц П(ССН-*со*-МАК-*со*-ЭА), где емкость увеличилась до 7.03. Аналогичная тенденция прослеживается и для систем на основе П(ССН-*со*-МАК-*со*-БА) после гидролиза ($K_F = 6.37$; $1/n = 0.72$), что указывает на значительный вклад

Таблица 4. Основные параметры моделей изотерм адсорбции МС на полиэлектролитные частицы
Table 4. Main parameters of the isotherm models of MB adsorption on polyelectrolyte particles

Модель	Параметры модели	Адсорбция метиленового синего			
		G1	G4 до гидролиза	G4 после гидролиза	G3 после гидролиза
Лэнгмюра	$q_{эксп}$, ммоль/г	2.7	2.01	3.24	3.28
	$q_{макс\ теор}$, ммоль/г	4.3	2.72	7.2	6.2
	$K_L \cdot 10^{-3}$	1.14	1.92	120	2.48
	R^2	**0.76**	**0.72**	**0.71**	**0.62**
Фрейндлиха	$1/n$	0.36	0.38	0.73	0.72
	K_F, ммоль/г	4.27	4.73	7.03	6.37
	R^2	0.89	0.87	0.91	0.83

гидролизованных функциональных групп в эффективность взаимодействия с адсорбатом. Значения параметра $1/n$, варьирующиеся в диапазоне 0.72–0.87 для сополимерных полиэлектролитных частиц, подтверждают наличие энергетической гетерогенности поверхности.

Превышение максимальной сорбционной емкости относительно содержания сульфонатных групп указывает на то, что электростатические взаимодействия не являются единственным механизмом связывания МС. В рамках многослойной модели Фрейндлиха это объясняется дополнительным вкладом Ван-дер-Ваальсовых сил и π–π-взаимодействий ароматических фрагментов адсорбента и адсорбата, способствующих формированию вторичных адсорбционных слоев.

Результаты исследования указывают на возможность применения полученных гелевых частиц в процессах водоочистки. Тем не менее, важным аспектом их внедрения в реальные технологические процессы является ресурсная устойчивость; в связи с этим, дальнейшее развитие работы предполагает проведение циклической оценки стабильности полимерной матрицы и определение эффективности ее регенерации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом обратной суспензионной полимеризации синтезированы гелевые полиэлектролитные частицы на основе полистиролсульфоната и его сополимеров с МАК и алкилакрилатами (ЭА, БА). Установлено, что выбранный подход обеспечивает распределение сульфонатных групп как в объеме, так и на поверхности частиц. Выявлено, что последующий гидролиз сложноэфирных звеньев повышает адсорбционную емкость гелей по отношению к МС. На основании анализа изотерм в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха сделан вывод о сорбционном механизме. Установлено, что процесс сорбции МС на данных гелевых частицах носит комплексный характер: наряду с доминирующими ион-ионными взаимодействиями, значительный вклад в связывание адсорбата вносят силы Ван-дер-Ваальса и π–π-взаимодействия ароматических систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dunstan D.E. Electrokinetics of polystyrene latices: the role of the hydrophobic surface. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1993. Vol. 89. no. 3. Pp. 521–526. https://doi.org/10.1039/FT9938900521
2. Netzer F., Manian A.P., Bechtold T. et al. The role of carboxyl and cationic groups in low-level cationised cellulose fibres investigated by zeta potential and sorption studies. *Cellulose.* 2024. Vol. 31. no. 14. Pp. 8501–8517. https://doi.org/10.1007/s10570-024-06132-z
3. Shengchao Zhu, Panne U., Rurack K. A rapid method for the assessment of the surface group density of carboxylic acid-functionalized polystyrene microparticles. *Analyst.* 2013. Vol. 138. no. 10. Pp. 2924–2930. https://doi.org/10.1039/c3an36578f
4. Kawaguchi S., Yekta A., Winnik M.A. Surface characterization and dissociation properties of carboxylic acid core–shell latex particle by potentiometric and conductometric titration. *J. Colloid Interface Sci.* 1995. Vol. 176. no. 2. Pp. 362–369. https://doi.org/10.1006/jcis.1995.9956
5. Rasmusson M., Wall S. Surface electrical properties of polystyrene latex: 1. Electrophoresis and static conductivity. *J. Colloid Interface Sci.* 1999. Vol. 209. no. 2. Pp. 312–326. https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5861
6. Michaeli I, Katchalsky A. Potentiometric titration of polyelectrolyte gels. *J. Polym. Sci.* 1957. Vol. 23. no. 104. Pp. 683–696. https://doi.org/10.1002/pol.1957.1202310412

7. Fernández-Nieves A., Fernández-Barbero A., Vincent B. et al. Charge controlled swelling of microgel particles. *Macromolecules*. 2000. Vol. 33. no. 6. Pp. 2114–2118. https://doi.org/10.1021/ma991520l
8. Juan Wang, Boxuan Li, Li Qiu et al. Dendrimer-based drug delivery systems: history, challenges, and latest developments. *J. Biol. Eng.* 2022. Vol. 16. P. 18. https://doi.org/10.1186/s13036-022-00298-5
9. de Lima C.S.A., Balogh T.S., Varca J.P.R.O. et al. An updated review of macro, micro, and nanostructured hydrogels for biomedical and pharmaceutical applications. *Pharmaceutics*. 2020. Vol. 12. no. 10. P. 970. https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12100970
10. Sandu T., Chiriac A.-L., Zaharia A. et al. New trends in preparation and use of hydrogels for water treatment. *Gels*. 2025. Vol. 11. no. 4. P. 238. https://doi.org/10.3390/gels11040238
11. Afsheen, Shah L.A., Salman S.M. et al. Exploring the gellan gum effect on the catalytic performance of [gellan gum–*co*-poly(methacrylic acid)]@Ni–Cu composites toward methylene blue reduction. *J. Dispers. Sci. Technol.* 2026. Pp. 1–15. https://doi.org/10.1080/01932691.2026.2625043
12. Verma A., Lal B., Ravi K. et al. Clean water future: The role of chitosan hydrogel nanocomposites in wastewater management. *Int. J. Biol. Macromol.* 2025. Vol. 330. Part 3. P. 148213. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.148213
13. Dumitru M.-V., Neagu A.-L., Miron A. et al. Retention of ciprofloxacin and carbamazepine from aqueous solutions using chitosan-based cryostructured composites. *Polymers*. 2024. Vol. 16. no. 5. P. 639. https://doi.org/10.3390/polym16050639
14. Ahmaruzzaman Md., Roy P., Bonilla-Petriciolet A. et al. Polymeric hydrogels-based materials for wastewater treatment. *Chemosphere*. 2023. Vol. 331. P. 138743. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138743
15. Seera S.D.K., Kundu D., Gami P. et al. Synthesis and characterization of xylan-gelatin cross-linked reusable hydrogel for the adsorption of methylene blue. *Carbohydr. Polym*. 2021. Vol. 256. P. 117520. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117520
16. Teodorescu M., Lungu A., Stanescu P.O. et al. Preparation and properties of novel slow-release NPK agrochemical formulations based on poly(acrylic acid) hydrogels and liquid fertilizers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. Vol. 48. no. 14. Pp. 6527–6534. https://doi.org/10.1021/ie900254b
17. Panic V.V., Jovanovic J.D., Spasojevic J.P. et al. Structure–property correlations for composite hydrogels based on poly(methacrylic acid) and high concentrations of LTA zeolite. *Chem. Eng. Sci.* 2024. Vol. 292. P. 119981. https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.119981
18. Xiaojie Xue, Yueqi He, Runping Jia et al. pH-Responsive itaconic acid-based villous-like hydrogels for water-plugging materials. *J. Appl. Polym. Sci.* 2024. Vol. 141. no. 22. P. e55440. https://doi.org/10.1002/app.55440
19. Hanyková L., Šťastná J., Krakovský I. Responsive acrylamide-based hydrogels: advances in interpenetrating polymer structures. *Gels*. 2024. Vol. 10. no. 7. P. 414. https://doi.org/10.3390/gels10070414
20. Xunshuang Zhang, Junxiang Wu, Yu He et al. Porous polyvinyl alcohol/polyacrylamide hydrogels loaded with HTO lithium-ion sieves for highly rapid and efficient Li^+ extraction. *Desalination*. 2024. Vol. 580. P. 117587. https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117587
21. Maroulas K.N., Efthymiopoulos P., Iliadou V. et al. Interfacial interactions in aqueous systems of poly(ε-caprolactone)-*co*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel with dye molecules in synthetic wastewaters. *J. Ind. Eng. Chem*. 2025. Vol. 142. Pp. 309–320. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.07.037
22. Dalalibera A., Vilela P.B., Vieira T. et al. Removal and selective separation of synthetic dyes from water using a polyacrylic acid-based hydrogel: Characterization, isotherm, kinetic, and thermodynamic data. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. Vol. 8. no. 5. P. 104465. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104465
23. Ibrahim A.G., Abdel Hai F., Abd El-Wahab H. et al. Methylene blue removal using a novel hydrogel containing 3-allyloxy-2-hydroxy-1-propanesulfonic acid sodium salt. *Adv. Polym. Technol*. 2018. Vol. 37. Pp. 3561–3573. https://doi.org/10.1002/adv.22140
24. Rehman T.U., Shah L.A., Khan M. et al. Zwitterionic superabsorbent polymer hydrogels for efficient and selective removal of organic dyes. *RSC Adv.* 2019. Vol. 9. no. 32. Pp. 18565–18577. https://doi.org/10.1039/c9ra02488c
25. Iakobson O.D., Ivan'kova E.M., Nashchekina Y. et al. Gel microparticles based on polymeric sulfonates: synthesis and prospects for biomedical applications. *Int. J. Mol. Sci*. 2026. Vol. 27. no. 1. P. 538. https://doi.org/10.3390/ijms27010538
26. Trubitsyna S.N., Ismailov I., Askabov M.A. Role of ionogenic emulsifiers in low temperature polymerization of monomers containing nitrogen. *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1978. Vol. 20. no. 7. Pp. 1833–1838. https://doi.org/10.1016/0032-3950(78)90440-9
27. Cretella M., Fazilati M., Krcic N. et al. Determination of density of starch hydrogel microspheres from sedimentation experiments using non-stokes drag coefficient. *Gels*. 2024. Vol. 10. no. 4. P. 277. https://doi.org/10.3390/gels10040277
28. Лаишевкина С.Г., Якобсон О.Д., Иванькова Е.М. и др. Влияние структуры сульфосодержащих полиэлектролитных матриц на адсорбцию ионов Cu^{2+}. *Коллоидный журнал*. 2024. Т. 86. № 1. С. 94–105. https://doi.org/10.31857/S0023291224010092

29. Лаишевкина С.Г., Друян Л.М., Якобсон О.Д. и др. Полимерные гели сферической формы, содержащие сульфонатные группы: синтез и адсорбционные свойства. *Коллоидный журнал*. 2025. Т. 87. № 1. С. 24–34. https://doi.org/10.7868/S3034543X25010031

30. Zhisheng Fu, Min Liu, Junting Xu et al. Stabilization of water-in-octane nano-emulsion. Part I: Stabilized by mixed surfactant systems. *Fuel*. 2010. Vol. 89. no. 10. Pp. 2838–2843. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.031

31. Воронина Н.С., Нечаев А.И., Стрельников В.Н. и др. Обратноэмульсионная сополимеризация акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты для синтеза водорастворимых противотурбулентных добавок. *Журнал прикладной химии*. 2021. Т. 94. № 6. С. 736–746. https://doi.org/10.31857/S0044461821060086

32. Laishevkina S., Iakobson O., Saprykina N. et al. Hydrophilic polyelectrolyte microspheres as a template for poly(3,4-ethylenedioxythiophene) synthesis. *Soft Matter*. 2023. Vol. 19. no. 22. Pp. 4144–4154. https://doi.org/10.1039/D3SM00372H

33. Brusseau S., Belleney J., Magnet S. et al. Nitroxide-mediated copolymerization of methacrylic acid with sodium 4-styrene sulfonate: towards new water-soluble macroalkoxyamines for the synthesis of amphiphilic block copolymers and nanoparticles. *Polym. Chem*. 2010. Vol. 1. no. 5. Pp. 720–729. https://doi.org/10.1039/b9py00371a

34. Karas F., Hnát J., Paidar M. Determination of the ion-exchange capacity of anion-selective membranes. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39. no. 10. Pp. 5054–5062. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.074

35. Xianhua Feng, Leduc M., Pelton R. Polyelectrolyte complex characterization with isothermal titration calorimetry and colloid titration. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2008. Vol. 317. nos. 1–3. Pp. 535–542. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.11.053

36. Gospodinova N., Tomšík E., Omelchenko O. How strong are strong poly(sulfonic acids)? An example of the poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid). *Eur. Polym. J*. 2016. Vol. 74. Pp. 130–135. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.11.025

37. Xiaoxiao Lin, Zesheng Liu, Ruipeng Chen et al. A multifunctional polyacrylamide/chitosan hydrogel for dyes adsorption and metal ions detection in water. *Int. J. Biol. Macromol*. 2023. Vol. 246. P. 125613. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125613

38. Mori N., Asano Y., Tsuzuki Y. Intramolecular hydrogen bonds. XII. The dipolar-field and the hydrogen-bonding effects of the hydroxyl group on the carbonyl frequencies of aliphatic hydroxy-carboxylates. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1968. Vol. 41. no. 8. Pp. 1871–1875. https://doi.org/10.1246/bcsj.41.1871

39. Soltanian S., Gholamhosseini A., Banaee M. Effects of exposure to a therapeutic level of methylene blue on antioxidant capacity, haemato-immunological responses and resistance of goldfish, *Carassius auratus* to *Aeromonas hydrophila*. *Aquac. Res.* 2021. Vol. 52. no. 6. Pp. 2640–2650. https://doi.org/10.1111/are.15111

REFERENCES

1. Dunstan D.E. Electrokinetics of polystyrene latices: the role of the hydrophobic surface. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1993;**89**(3):521–526. https://doi.org/10.1039/FT9938900521

2. Netzer F., Manian A.P., Bechtold T. et al. The role of carboxyl and cationic groups in low-level cationised cellulose fibres investigated by zeta potential and sorption studies. *Cellulose.* 2024;**31**(14):8501–8517. https://doi.org/10.1007/s10570-024-06132-z

3. Shengchao Zhu, Panne U., Rurack K. A rapid method for the assessment of the surface group density of carboxylic acid-functionalized polystyrene microparticles. *Analyst.* 2013;**138**(10):2924–2930. https://doi.org/10.1039/c3an36578f

4. Kawaguchi S., Yekta A., Winnik M.A. Surface characterization and dissociation properties of carboxylic acid core–shell latex particle by potentiometric and conductometric titration. *J. Colloid Interface Sci.* 1995;**176**(2):362–369. https://doi.org/10.1006/jcis.1995.9956

5. Rasmusson M., Wall S. Surface electrical properties of polystyrene latex: 1. Electrophoresis and static conductivity. *J. Colloid Interface Sci.* 1999;**209**(2):312–326. https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5861

6. Michaeli I, Katchalsky A. Potentiometric titration of polyelectrolyte gels. *J. Polym. Sci.* 1957;**23**(104):683–696. https://doi.org/10.1002/pol.1957.1202310412

7. Fernández-Nieves A., Fernández-Barbero A., Vincent B. et al. Charge controlled swelling of microgel particles. *Macromolecules.* 2000;**33**(6):2114–2118. https://doi.org/10.1021/ma991520l

8. Juan Wang, Boxuan Li, Li Qiu et al. Dendrimer-based drug delivery systems: history, challenges, and latest developments. *J. Biol. Eng.* 2022;**16**:18. https://doi.org/10.1186/s13036-022-00298-5

9. de Lima C.S.A., Balogh T.S., Varca J.P.R.O. et al. An updated review of macro, micro, and nanostructured hydrogels for biomedical and pharmaceutical applications. *Pharmaceutics.* 2020;**12**(10):970. https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12100970

10. Sandu T., Chiriac A.-L., Zaharia A. et al. New trends in preparation and use of hydrogels for water treatment. *Gels.* 2025;**11**(4):238. https://doi.org/10.3390/gels11040238

11. Afsheen, Shah L.A., Salman S.M. et al. Exploring the gellan gum effect on the catalytic performance of [gellan gum–*co*-poly(methacrylic acid)]@Ni–Cu composites toward methylene blue reduction. *J. Dispers. Sci. Technol.* 2026:1–15. https://doi.org/10.1080/01932691.2026.2625043
12. Verma A., Lal B., Ravi K. et al. Clean water future: The role of chitosan hydrogel nanocomposites in wastewater management. *Int. J. Biol. Macromol.* 2025;**330**(3):148213. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.148213
13. Dumitru M.-V., Neagu A.-L., Miron A. et al. Retention of ciprofloxacin and carbamazepine from aqueous solutions using chitosan-based cryostructured composites. *Polymers.* 2024;**16**(5):639. https://doi.org/10.3390/polym16050639
14. Ahmaruzzaman Md., Roy P., Bonilla-Petriciolet A. et al. Polymeric hydrogels-based materials for wastewater treatment. *Chemosphere*. 2023;**331**:138743. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138743
15. Seera S.D.K., Kundu D., Gami P. et al. Synthesis and characterization of xylan-gelatin cross-linked reusable hydrogel for the adsorption of methylene blue. *Carbohydr. Polym*. 2021;**256**:117520. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117520
16. Teodorescu M., Lungu A., Stanescu P.O. et al. Preparation and properties of novel slow-release NPK agrochemical formulations based on poly(acrylic acid) hydrogels and liquid fertilizers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009;**48**(14):6527–6534. https://doi.org/10.1021/ie900254b
17. Panic V.V., Jovanovic J.D., Spasojevic J.P. et al. Structure–property correlations for composite hydrogels based on poly(methacrylic acid) and high concentrations of LTA zeolite. *Chem. Eng. Sci.* 2024;**292**:119981. https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.119981
18. Xiaojie Xue, Yueqi He, Runping Jia et al. pH-Responsive itaconic acid-based villous-like hydrogels for water-plugging materials. *J. Appl. Polym. Sci.* 2024;**141**(22):e55440. https://doi.org/10.1002/app.55440
19. Hanyková L., Šťastná J., Krakovský I. Responsive acrylamide-based hydrogels: advances in interpenetrating polymer structures. *Gels.* 2024;**10**(7):414. https://doi.org/10.3390/gels10070414
20. Xunshuang Zhang, Junxiang Wu, Yu He et al. Porous polyvinyl alcohol/polyacrylamide hydrogels loaded with HTO lithium-ion sieves for highly rapid and efficient Li^+ extraction. *Desalination*. 2024;**580**:117587. https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117587
21. Maroulas K.N., Efthymiopoulos P., Iliadou V. et al. Interfacial interactions in aqueous systems of poly(ε-caprolactone)-*co*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel with dye molecules in synthetic wastewaters. *J. Ind. Eng. Chem*. 2025;**142**:309–320. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.07.037
22. Dalalibera A., Vilela P.B., Vieira T. et al. Removal and selective separation of synthetic dyes from water using a polyacrylic acid-based hydrogel: Characterization, isotherm, kinetic, and thermodynamic data. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020;**8**(5):104465. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104465
23. Ibrahim A.G., Abdel Hai F., Abd El-Wahab H. et al. Methylene blue removal using a novel hydrogel containing 3-allyloxy-2-hydroxy-1-propanesulfonic acid sodium salt. *Adv. Polym. Technol.* 2018;**37**:3561–3573. https://doi.org/10.1002/adv.22140
24. Rehman T.U., Shah L.A., Khan M. et al. Zwitterionic superabsorbent polymer hydrogels for efficient and selective removal of organic dyes. *RSC Adv.* 2019;**9**(32):18565–18577. https://doi.org/10.1039/c9ra02488c
25. Iakobson O.D., Ivan'kova E.M., Nashchekina Y. et al. Gel microparticles based on polymeric sulfonates: synthesis and prospects for biomedical applications. *Int. J. Mol. Sci.* 2026;**27**(1):538. https://doi.org/10.3390/ijms27010538
26. Trubitsyna S.N., Ismailov I., Askabov M.A. Role of ionogenic emulsifiers in low temperature polymerization of monomers containing nitrogen. *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1977;**20**(7):1833–1838. https://doi.org/10.1016/0032-3950(78)90440-9
27. Cretella M., Fazilati M., Krcic N. et al. Determination of density of starch hydrogel microspheres from sedimentation experiments using non-stokes drag coefficient. *Gels.* 2024;**10**(4):277. https://doi.org/10.3390/gels10040277
28. Laishevkina S.G., Iakobson O.D., Ivan'kova E.M. et al. Influence of the structure of sulfonic polyelectrolyte matrices on the adsorption of Cu^{2+} ions. *Colloid J.* 2024;**86**(1):86–97. https://doi.org/10.1134/S1061933X23600999
29. Laishevkina S.G., Druian L.M., Iakobson O.D. et al. Spherical polymer gels containing sulfonate groups: synthesis and adsorption properties. *Colloid J.* 2025;**87**(1):22–31. https://doi.org/10.1134/S1061933X24601045
30. Zhisheng Fu, Min Liu, Junting Xu et al. Stabilization of water-in-octane nano-emulsion. Part I: Stabilized by mixed surfactant systems. *Fuel*. 2010;**89**(10):2838–2843. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.031
31. Voronina N.S., Nechaev A.I., Strel'nikov V.N. et al. Inverse emulsion copolymerization of acrylamide and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt for preparing water-soluble drag reduction additives. *Russ. J. Appl. Chem*. 2021;**94**(6):748–757. https://doi.org/10.1134/S1070427221060082
32. Laishevkina S., Iakobson O., Saprykina N. et al. Hydrophilic polyelectrolyte microspheres as a template for poly(3,4-ethylenedioxythiophene) synthesis. *Soft Matter*. 2023;**19**(22):4144–4154. https://doi.org/10.1039/D3SM00372H
33. Brusseau S., Belleney J., Magnet S. et al. Nitroxide-mediated copolymerization of methacrylic acid with sodium 4-styrene sulfonate: towards new water-soluble macroalkoxyamines for the synthesis of amphiphilic block copolymers and nanoparticles. *Polym. Chem*. 2010;**1**(5):720–729. https://doi.org/10.1039/b9py00371a

34. Karas F., Hnát J., Paidar M. Determination of the ion-exchange capacity of anion-selective membranes. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014;**39**(10):5054–5062. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.074
35. Xianhua Feng, Leduc M., Pelton R. Polyelectrolyte complex characterization with isothermal titration calorimetry and colloid titration. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2008;**317**(1–3):535–542. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.11.053
36. Gospodinova N., Tomšík E., Omelchenko O. How strong are strong poly(sulfonic acids)? An example of the poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid). *Eur. Polym. J.* 2016;**74**:130–135. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.11.025
37. Xiaoxiao Lin, Zesheng Liu, Ruipeng Chen et al. A multifunctional polyacrylamide/chitosan hydrogel for dyes adsorption and metal ions detection in water. *Int. J. Biol. Macromol.* 2023;**246**:125613. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125613
38. Mori N., Asano Y., Tsuzuki Y. Intramolecular hydrogen bonds. XII. The dipolar-field and the hydrogen-bonding effects of the hydroxyl group on the carbonyl frequencies of aliphatic hydroxy-carboxylates. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1968;**41**(8):1871–1875. https://doi.org/10.1246/bcsj.41.1871
39. Soltanian S., Gholamhosseini A., Banaee M. Effects of exposure to a therapeutic level of methylene blue on antioxidant capacity, haemato-immunological responses and resistance of goldfish, *Carassius auratus* to *Aeromonas hydrophila*. *Aquac. Res.* 2021;**52**(6):2640–2650. https://doi.org/10.1111/are.15111

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Шевченко Наталья Николаевна – канд. хим. наук; ст. науч. сотр., Филиал «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Российская Федерация
E-mail: shevchenko_nn@pnpi.nrcki.ru
https://orcid.org/0000-0001-7492-268X

Иванькова Елена Михайловна – канд. физ.-мат. наук; ст. науч. сотр., Филиал «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Российская Федерация
E-mail: ivelen@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-4823-0695

Скуркис Юлия Олеговна – канд. хим. наук; науч. сотр., Филиал «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Российская Федерация
E-mail: skurkis@bk.ru
https://orcid.org/0000-0002-3722-103X

Якобсон Ольга Дмитриевна – канд. хим. наук; науч. сотр., Филиал «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Российская Федерация
E-mail: iakobson_od@pnpi.nrcki.ru
https://orcid.org/0000-0001-9168-3588

ABOUT THE AUTHORS

Shevchenko, Natalia N. – Cand. Sc. (Chemistry); Senior Research Officer, Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov of National Research Centre "Kurchatov Institute" – Institute of Macromolecular Compounds, Saint Petersburg, Russian Federation
E-mail: shevchenko_nn@pnpi.nrcki.ru
https://orcid.org/0000-0001-7492-268X

Ivan'kova, Elena M. – Cand. Sc. (Physics and Mathematics); Senior Research Officer, Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov of National Research Centre "Kurchatov Institute" – Institute of Macromolecular Compounds, Saint Petersburg, Russian Federation
E-mail: ivelen@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-4823-0695

Skurkis, Yulia O. – Cand. Sc. (Chemistry); Research Officer, Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov of National Research Centre "Kurchatov Institute" – Institute of Macromolecular Compounds, Saint Petersburg, Russian Federation
E-mail: skurkis@bk.ru
https://orcid.org/0000-0002-3722-103X

Iakobson, Olga D. – Cand. Sc. (Chemistry); Research Officer, Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov of National Research Centre "Kurchatov Institute" – Institute of Macromolecular Compounds, Saint Petersburg, Russian Federation
E-mail: iakobson_od@pnpi.nrcki.ru
https://orcid.org/0000-0001-9168-3588

Поступила в редакцию 14.05.2026
После доработки 11.06.2026
Принята к публикации 19.06.2026