

УДК 541.64 : 543.544

Вплив наявності іонів міді на характеристики термоокиснювальної деструкції поліглюкануретанів на основі ксантану та поліізоціанату, блокованого капролактамом

Н.В. Козак, К.С. Діденко, Г.М. Нестеренко, В.В. Клепко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна. E-mail: katherina2008@ukr.net

Для поліглюкануретанів на основі мікробного екзополісахариду ксантану, зшитого блокованим поліізоціанатом, досліджено характер взаємодії з іонами міді, сорбованими з водних розчинів, а також вплив наявності іонів металу на термічні властивості. Методом електронного парамагнітного резонансу встановлено, що утримування іонів перехідних металів поліглюкануретанами відбувається завдяки утворенню комплексів хелатної будови. Методом термогравіметричного аналізу показано, що наявність іонів міді у поліглюкануретанах викликає істотний перерозподіл інтенсивностей стадій розкладу, пов'язаний як із впливом комплексоутворення іона металу в матриці поліглюкануретанів, так і зі зміною хімічних процесів у системі, що містить каталітично активні комплекси міді.

Ключові слова: поліглюкануретан, динамічна сорбція, хелатні комплекси іонів міді, термоокиснювальна деструкція, енергія активації.

Останнім часом все більш актуальні розробка та дослідження нових сорбційних матеріалів, здатних до вилучення токсичних забруднень зі стічних вод. Великий інтерес, який викликають сорбенти на основі біополімерів, зокрема, модифікованих полісахаридів, зумовлений тим, що вони мають хороші сорбційні властивості, низьку собівартість, екологічно безпечні та використовують відновлювану сировину [1]. У роботах [2–5] описано синтез і сорбційні властивості поліуретанових сіток на основі ксантану та блокованого поліізоціанату – поліглюкануретанів (ПГУ), які здатні до кількісного вилучення і утримання іонів важких металів і фенолу з їх водних розчинів.

Вплив наявності сорбату на фізико-хімічні, термічні та інші властивості використаного сорбента є цікавою проблемою для як утилізації останнього, так і можливості його подальшої експлуатації, а також створення нових функціональних матеріалів [6, 7].

У цій роботі досліджено сорбційну здатність ПГУ стосовно іонів двовалентної міді та їх вплив на характер термоокиснювальної деструкції сорбента.

Експериментальна частина.

Зшиті ПГУ з різним ступенем заміщення гідроксильних груп полісахариду (40, 60, 80 і 100 – ПГУ-40, ПГУ-60, ПГУ-80 і ПГУ-100 відповідно) отримували взаємодією мікробного екзополісахариду ксантану з блокованим поліізоціанатом (ПІЦ) протягом 30 хв.

за температури 150 °С, що на 20 °С перевищує температуру деблокування ПІЦ [8]. Іони натрію, наявні у трисахаридних залишках ксантану, можуть виступати активаторами процесу полімеризації капролактаму, що вивільняється при деблокуванні ПІЦ. Згідно з [9], при взаємодії блокованого ПІЦ з ксантаном утворюються полімерні системи, що складаються з сітчастого поліглюкануретану (ПГУ) та лінійного поліаміду (ПА):

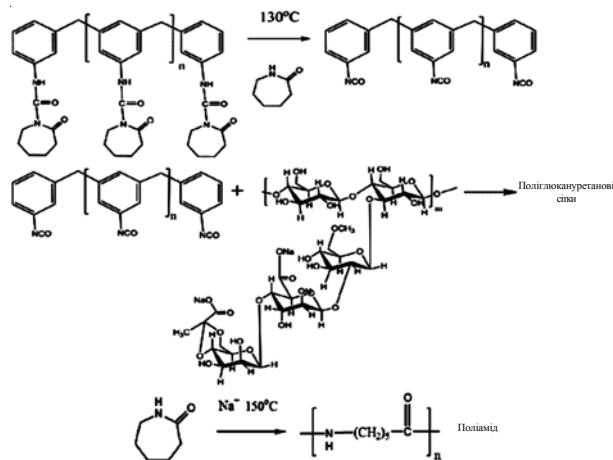


Схема. Утворення полімерних систем, що складаються з сітчастого поліглюкануретану та лінійного поліаміду

Сорбційну ємність (А) ПГУ щодо іонів двовалентної міді визначали сорбційно-динамічним методом шляхом динамічної сорбції іонів металу з водного розчину сульфату міді.

Зразки порошкоподібного ПГУ масою 0,5 г вносили в комірку для динамічної сорбції. Спочатку через комірку пропускали 60 мл дистильованої води. Потім через сорбент дозовано пропускали 0,1М (C_0) водний розчин сульфату міді, порціями по 20 мл. Час контакту набухлого у воді сорбенту з розчином солі металу становив 20 с для кожної порції. Отриманий після пропускання через комірку розчин аналізували за допомогою електронної спектроскопії. Концентрацію металу у кожній порції розчину після взаємодії з ПГУ (C_i) визначали за інтенсивністю максимуму смуги поглинання аква-іона міді в електронних спектрах за довжини хвилі 810 нм з використанням калібрувальної кривої. Побудову калібрувальної залежності проводили з використанням спектрів у видимій області водних розчинів сульфату купруму ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) різної концентрації (від 0,04 до 0,10).

З отриманих даних визначали кількість сорбованої міді після взаємодії з кожною порцією розчину (m^i_{Cu}) за формулою:

$$m^i_{Cu} [г] = 20 \cdot 10^{-3} л \cdot (C_0 - C_i) [моль/л] \cdot 64 [г].$$

Характер взаємодії ПГУ з іонами міді аналізували за допомогою методу ЕПР. Спектри ЕПР записували в термостатованому резонаторі 3-см радіоспектрометра РЕ-1306 за температури 20 °С. Резонансну частоту вимірювали за допомогою частотоміра ЧЗ-54 з перетворювачем частоти ЯЗЧ-87. Калібрувальними зразками були дифеніліпкрилгідразил (ДФПГ) з $g=2,0036$ та іони двовалентного мангану в матриці MgO з $g=2,0015$. Точність визначення параметра спектроскопічного розщеплення становила 0,001.

Для дослідження впливу наявності іонів металу на термоокиснювальну деструкцію ПГУ використовували метод термогравіметрії. Динамічний термогравіметричний аналіз проводили з використанням дериватографа Derivatograph Q-1500D system F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey, оснащеного системою аналого-цифрового перетворення даних, в інтервалі температур від 20 до 700 °С в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість підняття температури становила 10 град/хв. Вага зразків дорівнювала 50 мг. Зразки попередньо подрібнювали за умов, які обмежують

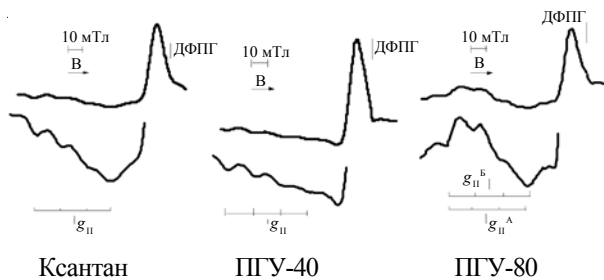


Рис. 1. Спектри ЕПР іонів двовалентної міді у ксантані та ПГУ-40 і ПГУ-80 після експонування у водному розчині сульфату міді

механодеструкцію. Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали з диференціальних кривих втрати ваги (ДТВ), враховуючи той факт, що площа піка кривої ДТВ пропорційна втраті маси на відповідній стадії (ДТВ), а ступінь розділення стадій на кривих ДТВ істотно перевищує можливості інтегральних кривих втрати ваги (ТВ). Розрахунок енергій активації для добре розділених стадій деструкції та стадій, що тільки частково перекриваються, проводили за методом Бройдо [10].

Результати дослідження та їх обговорення.

В табл. 1 подано визначені концентрації розчинів сульфату міді після взаємодії з сорбентом, значення кількості утриманої міді для кожної порції розчину і розраховані значення сорбційної ємності ПГУ щодо іонів міді.

З даних, наведених в табл. 1, видно, що кількість (маса) міді, яка сорбується з кожної наступної порції фільтрату, зменшується для всіх досліджених ПГУ ($m^1 > m^2 > m^3$). На ефективність динамічної сорбції іонів двовалентної міді ПГУ різного складу впливає ступінь заміщення гідроксильних груп ксантану. Для I порції фільтрату зі збільшенням ступеня заміщення маса сорбованої міді спадає. Для II порції фільтрату маса сорбованої міді однакова для ПГУ-80 і ПГУ-100. Для III порції фільтрату маса сорбованої міді співпадає для ПГУ-40, ПГУ-60 і ПГУ-80.

У загальному випадку можна зробити висновок, що зі збільшенням ступеня заміщення сорбційна ємність ПГУ зменшується.

В літературі наведено дані, що вказують на механізм утримання іонів лужних і лужноземельних металів ксантаном завдяки утворенню комплексів хелатної будови [11]. Метод ЕПР дає змогу досліджувати взаємодію

Таблиця 1. Концентрації розчинів сульфату міді, кількість утриманої міді та сорбційна ємність ПГУ

ПГУ	C_1 , моль/л	m^1_{Cu} , мг	C_2 , моль/л	m^2_{Cu} , мг	C_3 , моль/л	m^3_{Cu} , мг	A, мг/г
ПГУ-40	0,061	49,90	0,092	10,24	0,096	5,12	130,52
ПГУ-60	0,066	43,52	0,086	17,92	0,096	5,12	133,12
ПГУ-80	0,069	39,58	0,094	7,68	0,096	5,12	104,76
ПГУ-100	0,088	15,36	0,094	7,68	0,100	0	46,08

m^1_{Cu} , m^2_{Cu} , m^3_{Cu} – кількість міді, утриманої сорбентом після взаємодії з I, II і III порціями розчину сульфату міді відповідно.

Таблиця 2. g_{II} та A_{II} для систем ксантан- Cu^{2+} і ПГУ- Cu^{2+}

Системи	g_{II}	A_{II}
Ксантан- Cu^{2+}	2,3513	154
ПГУ-40- Cu^{2+}	2,3406	154
ПГУ-80- Cu^{2+}	А	154
	Б	2,3228

ксантану та ПГУ з парамагнітними іонами, зокрема іонами двовалентної міді.

Згідно з даними методу ЕПР, утримання іонів перехідних металів ксантаном також відбувається завдяки утворенню комплексів хелатної будови [2, 12]. На це вказує форма спектрів ЕПР іонів двовалентної міді у ксантані та ПГУ (рис. 1) після взаємодії з водним розчином сульфату міді. Вони характеризуються анізотропією g -фактора та наявністю вираженої надтонкої структури в області g_{II} . Такий вигляд спектрів ЕПР характерний для тетрагональних хелатних комплексів двовалентної міді. Розраховані параметри спектрів

наведено у табл. 2.

Як видно з рис. 1 і даних табл. 2, при динамічній сорбції іонів міді ксантаном та ПГУ-40 утворюються комплекси переважно одного типу. У ПГУ-80 зі спектра ЕПР можна виділити сигнали кількох комплексів. У спектрах ЕПР іонів двовалентної міді, утриманих у ксантані та ПГУ різного складу, наявний сигнал комплексу, якому відповідають близькі значення електронно-спінових параметрів, характерних для шести-координованих іонів міді з кисневим та/або азотним оточенням і витягнутою октаедричною будовою аддуктів [12]. Подібність форми спектрів і параметрів цих комплексів у ксантані та ПГУ на його основі вказує на кисневе оточення іона металу в такому комплексі, утворення якого може бути наслідком більшої просторової доступності кисневмісних центрів у ПГУ на основі ксантану. Для ПГУ-80 зі значним ступенем заміщення ОН-груп, що містить велику кількість азотовмісних центрів, поява сигналу від комплексу з параметрами $g_{II}=2,322$ та $A_{II}=176$ зумовлена участю також уретанових і

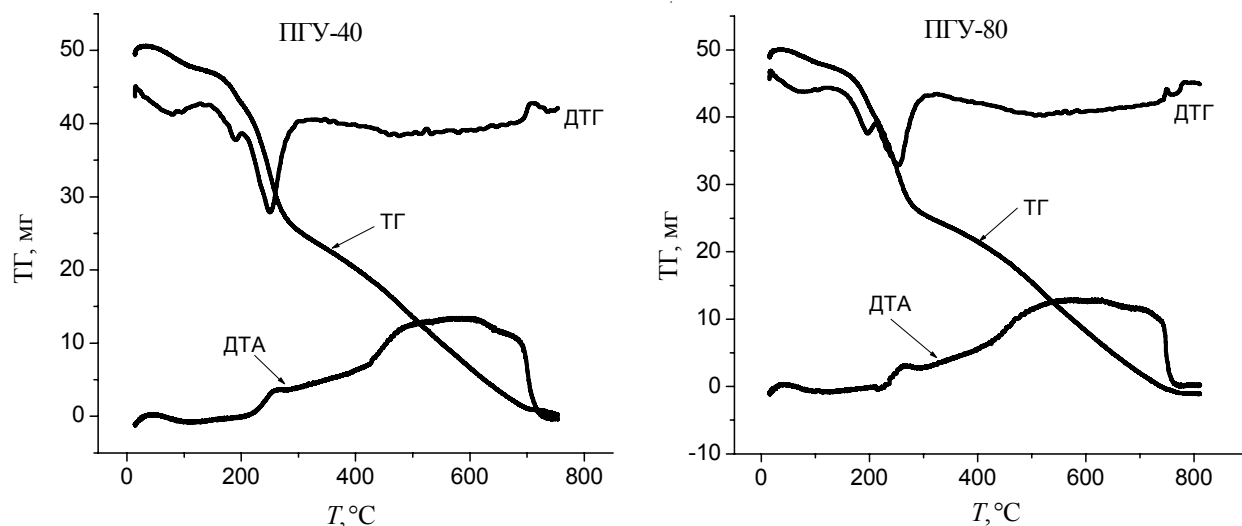


Рис. 2. Криві ТГ, ДТГ і ДТА безметалевих ПГУ-ПА з різним ступенем заміщення гідроксильних груп

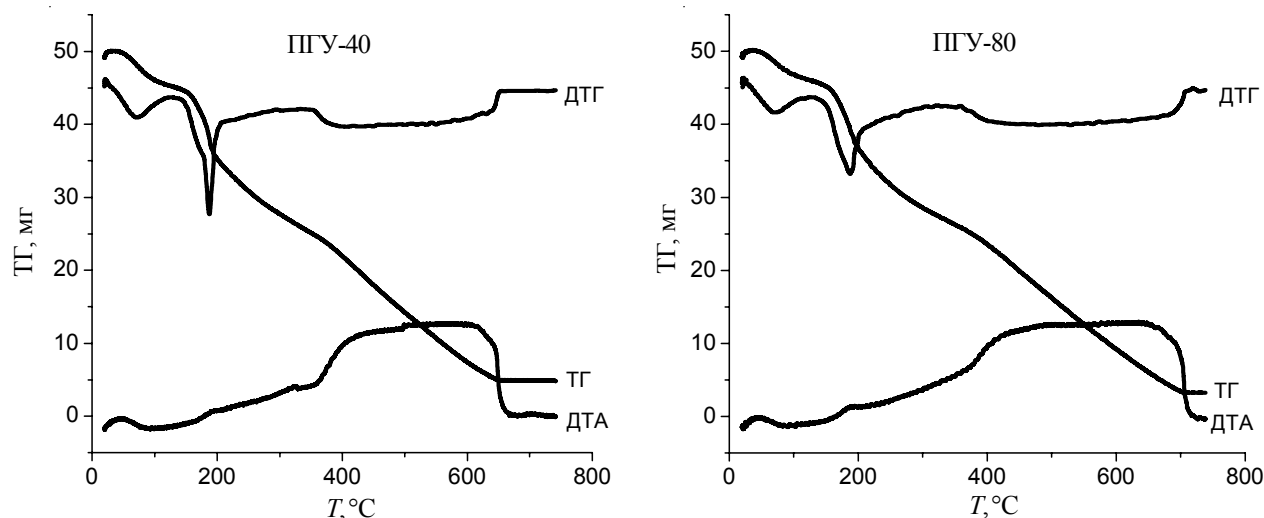


Рис. 3. Криві ТГ, ДТГ і ДТА металовмісних ПГУ-ПА з різним ступенем заміщення гідроксильних груп

Таблиця 3. Характеристики термоокиснювальної деструкції ПГУ до взаємодії з водним розчином сульфату міді

Стадії	Безметалльні ПГУ–ПА	$T_{п} - T_{к}$	$T_{макс}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$E_{акт.}, \text{ккал/моль}$
I	40	30–130	80	2,02	14,7
	80	30–130	80	2,04	15,0
II	40	130–235	190	12,46	80,7
	80	130–250	190	16,12	62,9
III	40	235–310	250	23,94	54,5
	80	160–310	250	35,50	36,3

Таблиця 4. Характеристики термоокиснювальної деструкції ПГУ після взаємодії з водним розчином сульфату міді

Стадії	Металовмісні ПГУ–ПА	$T_{п} - T_{к}$	$T_{макс}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$E_{акт.}, \text{ккал/моль}$
I	40	30–130	70	18,44	17,00
	80	30–115	70	3,82	16,11
II	40	150–220	190	26,30	33,35
	80	140–210	185	21,32	56,20

амідних груп у комплексоутворенні з іонами металу.

Згідно з отриманими результатами, характер комплексоутворення іонів двовалентної міді у ксантані та ПГУ при динамічній сорбції відрізняється від комплексоутворення в цих системах за умов статичної сорбції (тобто при їх тривалому експонуванні у водному розчині солі металу), де спостерігалось утворення комплексів металу хелатної будови з параметрами спектрів ЕПР, характерними для п'яти-координованих іонів міді [13].

Методом термогравиметрії досліджено вплив наявності іонів міді у ПГУ на термоокиснювальну деструкцію системи.

На рис. 2 і 3 наведені криві ТГ, ДТГ і ДТА безметалльних та мідьвмісних ПГУ відповідно.

В табл. 3. наведені температурні інтервали стадій розкладу, втрата маси зразка на момент досягнення температури, що відповідає максимальній швидкості розкладу на стадії, та відповідні їм розраховані значення енергії активації для безметалльних ПГУ. В табл. 4 наведено ті ж характеристики для металовмісних ПГУ.

Рис. 4 ілюструє зміни в кривих ДТГ ПГУ-40, викликані наявністю іонів міді.

З наведених на рис. 2 кривих ТГА для вихідних ПГУ різного складу видно, що для термоокиснювальної деструкції ПГУ можна виділити чотири стадії:

Перша, низькотемпературна стадія в інтервалі температур 30–100 °C з максимальною швидкістю розкладу за 70 °C в ендотермічній області на кривій ДТА, відповідає виділенню сорбованої вологи.

Друга стадія в інтервалі температур 140–210 °C з максимальною швидкістю розкладу за 190 °C, її, як правило, відносять до перетворення з уретановими групами. На цій стадії також може відбуватися розклад блокуваного ПЩ, що узгоджується з підвищенням інтенсивності цієї стадії зі збільшенням кількості ПЩ у

системі. Втрата маси на цій стадії корелює з часткою ізоціанату в системі.

Третя стадія в інтервалі температур 210–300 °C з максимальною швидкістю розкладу за 250 °C може свідчити про процеси дегідратації глюкопіранозних кілець і термоокиснювальну деструкцію амідних груп. Зі збільшенням частки блокуючого агента в системі температурний інтервал цієї стадії розширюється (що, згідно з даними ГПХ, може відповідати зростанню кількості гомологів ПА).

Четверту високотемпературну стадію в широкому інтервалі температур 300–700 °C, яка супроводжується інтенсивним тепловиділенням, найчастіше пов'язують з вигоранням вуглецевого скелета та складними процесами деструкції полісахаридної частини.

Як видно з рис. 2 і 3 та даних табл. 3 і 4, характер термоокиснювальної деструкції ПГУ, що містять іони

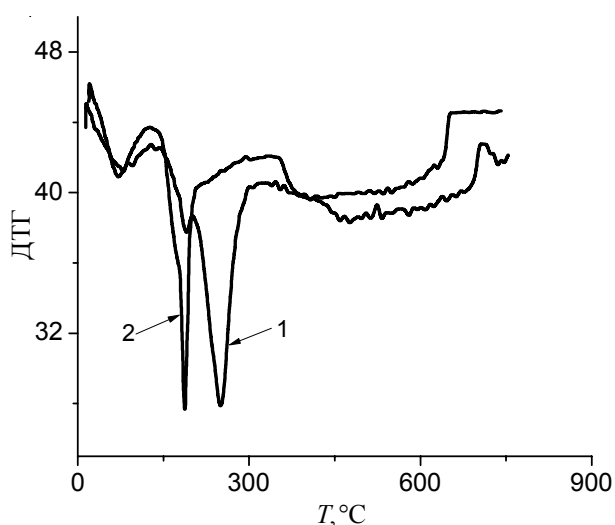


Рис. 4. Криві ДТГ безметалльного (1) і металовмісного ПГУ-40 (2)

купруму, істотно відрізняється від термоокиснювальної деструкції безметальних ПГУ.

Наявність іонів міді у ПГУ проявляється в істотному перерозподілі інтенсивностей стадій, пов'язаному як із впливом комплексоутворення іона металу в матриці ПГУ, так і зі зміною хімічних процесів у системі, що містить каталітично активні комплекси міді.

Вплив металу на стадію видалення вологи залежить від складу ПГУ. В більшості випадків $E_{\text{акт}}$ видалення води для металовмісних систем зростає в порівнянні з вихідними і спостерігається зменшення втрати маси на цій стадії. Таке утруднення видалення вологи може бути наслідком утворення акваіонів купруму за участі води, що міститься у полісахаридній компоненті ПГУ. Це припущення узгоджується з даними дослідження взаємодії ксантану з водними розчинами солей металів методом квазіпружного розсіювання теплових нейтронів [13].

Після сорбції іонів металу значно зростає інтенсивність другої стадії розкладу ПГУ з максимальною швидкістю втрати маси за температури 180–195 °С, внаслідок каталітичної активації уретанових зв'язків комплексами міді. Цьому відповідає значне зменшення $E_{\text{акт}}$ розкладу на цій стадії (табл. 4).

З наведених кривих ТГА для мідьвмісних ПГУ видно також, що III стадія розкладу, характерна для безметальних ПГУ, відсутня. Температурний інтервал

четвертої стадії розширюється та зсувається в бік нижчих температур.

Висновки.

Отже, дослідження впливу наявності іонів двовалентної міді на характеристики термоокиснювальної деструкції ПГУ на основі мікробного екзополісахариду ксантану та блокованого поліізоціанату з різним розрахунковим ступенем заміщення гідроксильних груп полісахариду показало, що наявність іонів металів у ПГУ викликає істотний перерозподіл інтенсивностей стадій, пов'язаний як з впливом комплексоутворення іона металу в матриці ПГУ, так і зі зміною хімічних процесів у системі, що містить каталітично активні комплекси міді.

Зменшення швидкості втрати маси та відповідне зростання величини енергії активації на I стадії можна пов'язати з впливом утворення акваіонів міді на утримання вологи полісахаридом.

Значне збільшення інтенсивності II стадії втрати маси та відсутність прояву III стадії можна пов'язати з активацією зв'язків уретанових груп хелатними комплексами міді та зміною хімічного складу продуктів деструкції на цій стадії. Цьому відповідає зменшення енергії активації розкладу в інтервалі температур 140–230 °С, характерному для деструкції уретанових груп (II стадія) за наявності іонів металу.

Література

1. Crini G. // Prog. Polym. Sci. 30. – 2005. – P. 38–70.
2. Kozak N., Hubina A. // Polyurethane. – InTech. – 2012. – P. 431–447.
3. Губіна А.В., Козак Н.В. // Вопр. химии и хим. технологии. - 2011. - № 6. - С. 55–60.
4. Губіна А.В., Козак Н.В., Поліщук М.В., Масленнікова Л.Д. // Вісн. КНУДТ. - 2010. - № 6. - С. 85–91.
5. Пат. № 85207, Україна, МПК⁷ C08B 37/18, C08G 18/83. Спосіб модифікації полісахаридів / Козак Н.В., Нізельський Ю.М., Мніх Н.В. та ін. Опубл. 12.01.2009. - Бюл. №1.
6. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. – Ульяновск : УлГТУ, 2011. – 201 с.
7. Матвеева Т. Н. Физико-химические свойства сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами металлов, и их использование в газохроматографическом анализе: автореф. дис. ... д.х.н. – Томск, 2002. – 156 с.
8. Пат. №61307 Україна, МПК⁷ C07C 263/00, C07C 265/00 Спосіб одержання блокованого ізоціанатного продукту / Л.Ф. Косянчук, Н.В. Козак, Ю.М. Нізельський. – Опубл. 15.11.2005. - Бюл. № 11.
9. Діденко К.С. // Матер. 8-ой Санкт-Петербур. конф. молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах”, 12–15 ноября 2012 г. – Санкт-Петербург: ИВС РАН, 2012. – 82 с.
10. Новые методы получения и исследования полимеров. – К.: Наук. думка, 1978. – 204 с.
11. Jan H. Smith and Gary W. Pace. // J. Chem. Tech. Biotechnol. - 1982 – 32, № 1. - P. 119–129.
12. Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф., Огородников В.Д. // Журн. структ. химии. -1973. – 14, № 6. - С. 994–1002.
13. Козак Н.В., Губина А.В., Клепко В.В. та ін. // Межвуз. сб. Физико-химия полимеров. – 2010. – Вып. 16. – С. 204–209.

Надійшла до редакції 16 грудня 2014р.

Влияние ионов меди на характеристики термоокислительной деструкции полиглюкануретанов на основе ксантана и полиизоцианата блокированного капролактамом

Н.В. Козак, К.С. Диденко, Г.М. Нестеренко, В.В. Клепко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Для полиглюкануретанов на основе микробного экзополисахарида ксантана, сшитого блокированным полиизоцианатом, исследовано характер взаимодействия с ионами меди, сорбированными из водных растворов, а также влияние присутствия ионов металла на термические свойства. Методом электронного парамагнитного резонанса установлено, что удерживание ионов переходных металлов полиглюкануретанами происходит вследствие образования комплексов хелатного строения. Методом термогравиметрического анализа показано, что присутствие ионов меди в полиглюкануретанах приводит к существенному перераспределению интенсивностей стадий разложения, которое связано как с влиянием комплексообразования иона металла в матрице полиглюкануретанов, так и с изменением химических процессов в системе, которая содержит каталитически активные комплексы меди.

Ключевые слова: полиглюкануретаны, динамическая сорбция, хелатные комплексы ионов меди, термоокислительная деструкция, энергия активации.

The influence of copper ion on thermooxidative destruction characteristics of polyglucaneurethane based on xanthan and caprolactame blocked polyisocyanate

N. Kozak, K. Didenko, H. Nesterenko, V. Klepko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The character of polyglucaneurethane interaction with copper ions sorbed from water solution as well as metal ion influence on thermal properties were investigated for polyglucaneurethane based on microbial exopolysaccharide xanthan crosslinked with blocked polyisocyanate. In obedience to electronic paramagnetic resonance method, it was established that, polyglucaneurethane retention of heavy metal ion occurs due to the formation of chelate complexes. According to the results of thermogravimetric analysis, it was shown, that the introduction of copper ions into the system leads to the significant redistribution of the decomposition stage, what is related both to the influence of metal ion complex formation in polyglucaneurethane matrix and to chemical processes changes in the system with catalytically active copper ion complexes.

Key words: polyglucaneurethane, dynamic sorption, copper ion chelates, thermooxydative destruction, activation energy.