

УДК 544.526.5:544.526.2:661.715.4

О.А.Опанасенко, С.В.Рябов, С.І.Сінельніков

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ЗШИТИХ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНВМІСНИХ КОПОЛІМЕРІВ ТА ЇХНЯ РОЛЬ У ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСАХ

На основі похідних β -циклодекстину та мономерів різної хімічної природи синтезовано ряд зшитих циклодекстринвмісних кополімерів. Методом УФ-спектроскопії перевірено ефективність їх впливу на перебіг фотодеградації метилоранжу в присутності діоксиду титану. Досліджено сорбційні властивості отриманих кополімерів та можливість їх багаторазового використання для деколоризації барвника.

ВСТУП. Циклодекстрини (ЦД) — циклічні олігосахариди, продукти ферментативного гідролізу крохмалю, завдяки своїй специфічній будові здатні формувати комплекси включення типу “гість/господар” з низкою молекул органічної та неорганічної природи; в таких комплексах порожнина циклодекстину відіграє роль “господаря”, а включена в неї сполука — “гостя”.

Молекула циклодекстину має форму зрізаного конуса (тора), стабілізованого водневими зв'язками між ОН-групами, а також α -D-1,4-глюкозидними зв'язками. Всі гідроксильні групи в циклодекстрині містяться на зовнішній поверхні молекули, утворюючи гідрофільну оболонку; внутрішня поверхня молекули — гідрофобна, вона здатна утримувати молекулу-“гостя” за рахунок гідрофобної та електростатичної взаємодії і сил Ван-дер-Ваальса.

Така властивість ЦД знаходить широке практичне використання — дає змогу збільшити розчинність неполярних сполук у водних розчинах, підвищити стабільність реагентів і забарвлених комплексів, посилити чутливість кольорових реакцій за рахунок інтенсивнішого поглинання в УФ-області [1], що має значні перспективи в процесах очищення води від органічних забруднювачів.

Наразі у водоочисних системах здебільшого використовують гетерогенні фотокатализатори-напівпровідники, створені на основі діоксиду титану (TiO_2). Ефективним методом підвищення інтенсивності фотодеградації органічних забруднювачів є нанесення TiO_2 на відповідний носій, що збільшує питому поверхню катализатора і, відповідно, полегшує доступ реагентів до активних центрів TiO_2 [2, 3].

Перспективним напрямом підвищення фотоактивності катализатора є застосування систем, які містять TiO_2 та циклодекстрини [4—6], що дає змогу пришвидшити фотодеструкцію органічних сполук за рахунок збільшення їх адсорбції на поверхні TiO_2 . У роботі [7] встановлено позитивний вплив добавок водорозчинних β -ЦД-похідних на фотодеградацію метилоранжу в присутності TiO_2 . Проте застосування цих добавок обмежує їх багаторазове використання, а також викликає труднощі з видаленням відпрацьованих домішок після очищення води.

В цьому аспекті актуальним напрямом досліджень є розробка зшитих водонерозчинних похідних β -циклодекстину, що дозволить подолати зазначені вище недоліки, а також, за певних умов, посилити ефективність фотокаталізу.

З цією метою здійснено синтез кополімерів β -ЦД шляхом підбору вихідних мономерів і варіювання їх складу і перевірено ефективність впливу отриманих продуктів на фотодеструкцію барвника метилоранжу у воді, а також досліджено їхні сорбційні властивості та можливість багаторазового використання у процесі фотокаталізу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для проведення експериментальної роботи використовували такі реагенти: β -циклодекстрин (β -ЦД), молекулярна маса (M) 1135, виробництво фірми Cyclolab Ltd. (Угорщина); акрилоїлхлорид (АХ), $M = 90.5$; бутилметакрилат (БМА), $M = 142$; малеїновий ангідрид (МА), $M = 98$; метакриловий ангідрид (МетА), $M = 154$; триетиламін (ТЕА), $M = 101$; метилоранж (МО), $M = 327$; акриламід (АА), $M = 85$; етилендиметакрилат (ЕДМА), $M = 198$; діетиламіноетилметакрилат (ДЕАЕМ), $M = 185$; гідроксиетилметакрилат (ГЕМА), $M = 130$; мет-

акрилова кислота (МАК), $M = 86$; метилен-біс-акриламід (МБАА), $M = 154$; амонію персульфат (АПС), $M = 228$; титан (IV) оксид модифікації анатаз, чистота $\geq 99\%$, виробництво фірми Aldrich.

Розчинники — дистильована вода, ізопропіловий спирт, ацетон кваліфікації ч.д.а., диметилформамід кваліфікації ч.д.а., висушений і перегнаний.

УФ-спектри записували на UV-Vis спектрофотометрі UV-2401 PC фірми Shimadzu (Японія) з діапазоном частот 190—800 нм. За допомогою УФ-спектрів визначали концентрацію МО в розчині. ІЧ-спектри отримували на ІЧ-спектрометрі з Фур'є-перетворенням Tensor-37, Bruker (Німеччина) у діапазоні частот 400—4000 cm^{-1} .

В основі синтезу β -ЦД-похідних, використаних у даній роботі, лежить методика, описана в літературі [8], зі змінами, наведеними в роботі [7].

β -ЦД, ацильований МетА за мольного співвідношення 1:5 (β -ЦД-(Мет)₅). 1 ммоль β -ЦД (1.135 г) розчиняли в 7 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 5.3 ммоль (0.89 г) метакрилового ангідриду, після перемішування прибавляли 5 ммоль триетиламіну (5.05 г), перемішували 8 год при 40 °С і залишали при кімнатній температурі на добу. Продукт висаджували в 40 мл ацетону, осад промивали кілька разів ацетоном. Продукт висушували при 50 °С до постійної ваги. Вихід — 70 %.

Синтез β -ЦД, ацильованого МетА за мольного співвідношення 1:8 (β -ЦД-(Мет)₈), проведено за аналогічною методикою.

Синтез *зшитих* кополімерів β -ЦД (на прикладі зразка К-1). Наважку 0.2 ммоль відповідного похідного β -ЦД (β -ЦД-(МА)₅ — 0.3 г) розчиняли в 1 мл дистильованої води, додавали по 1 ммоль акрилатних мономерів (ДЕАЕМ — 0.185, МБАА — 0.154 г) і 1 мл ізопропілового спирту. Перемішували при кімнатній температурі до розчинення суміші, потім прибавляли 1 % (0.02 г) АПС. Розчин реагентів витримували при 80 °С протягом 3 год і залишали на добу при кімнатній температурі. Одержаний гель промивали кілька разів дистильованою водою на фільтрі Шотта, сушили та подрібнювали. Отриманий порошок висушували до постійної ваги при температурі 80 °С. Вихід кополімерів — у межах 70–80 %.

Решта зразків синтезовані за аналогічною схемою, вони різняться між собою мольним спів-

відношенням та якісним складом компонентів.

Фотодеградація МО. Експеримент виконували в конічній колбі на 25 мл, опромінювану суміш постійно перемішували за допомогою магнітної мішалки. Джерело опромінення — УФ-лампа потужністю 26 Вт із максимумом випромінювання за довжини хвилі $\lambda = 365$ нм. Початкова концентрація МО — 30 ppm, концентрація TiO_2 — 2 г/л, мольне співвідношення кополімерів β -ЦД до МО — 10:1. Тривалість УФ-опромінення — від 10 до 220 хв.

Оцінювали швидкість перебігу процесу фотодеградації барвника за величиною відношення C/C_0 . Встановлено залежність C/C_0 від часу опромінення для фотодеградації МО на TiO_2 , яка описується рівнянням:

$$C/C_0 = 1.161e^{-0.0186t},$$

де C_0 — вихідна концентрація МО; C — концентрація МО через певний проміжок часу; t — тривалість УФ-опромінення, хв.

Досліджували перебіг фотодеградації барвника в розчинах з різною концентрацією МО (30—236 ppm) та її ефективність при варіюванні кількості добавок кополімерів (0.04—2.8 г/л). Для встановлення можливості багаторазового використання синтезованих кополімерів процес фотодеструкції барвника проводили в кілька циклів, при цьому збільшували концентрацію МО на 30 ppm через кожні 30 хв УФ-опромінення (тривалість одного циклу). Після кожного циклу опромінення визначали залишкову концентрацію МО.

В аналогічних умовах досліджували кінетику сорбції барвника кополімерами β -ЦД для визначення внеску сорбції в процес знебарвлення розчину МО.

Сорбційні властивості полімерів у водному середовищі вивчали за такою схемою: спочатку готували вихідний розчин метилоранжу з концентрацією 0.012 %; у конічних колбах 5 мл вихідного розчину МО розводили 15 мл води, потім додавали по 20 мг різних сорбентів (кополімерів β -ЦД) у кожену колбу. Після перемішування протягом доби розчини центрифугували та визначали концентрацію МО методом УФ-спектроскопії.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. ІЧ-спектри кополімерів β -циклодекстрину характеризуються смугами поглинання, властивими як групі β -ЦД ($\nu = 1044 \text{ cm}^{-1}$ відноситься до коливань С–О-

груп глюкозидного кільця β -ЦД), так і мономерам, що входять до складу кополімеру: для ЕДМА характерні смуги поглинання $\nu_{C=O}=1730\text{ см}^{-1}$, $\nu_{C-O}=1158, 1260\text{ см}^{-1}$, ДЕАЕМ характеризують смуги поглинання $\nu_{C=O}=1730\text{ см}^{-1}$, естерного $\nu_{C-O}=1150, 1240\text{ см}^{-1}$ та деформаційні коливання $\nu_{NH}=1530$ і $\nu_{C-O}=1650\text{ см}^{-1}$, що ідентифікують МБАА.

Фотодеградація МО при УФ-опроміненні. Для синтезу кополімерів β -ЦД необхідно було попередньо оцінити ефективність впливу мономерів, що входять до їх складу, на процес фотодеструкції МО. З цією метою апробовані полімери, що відрізнялися хімічною будовою мономерів у їх складі (табл. 1).

Як видно з таблиці, найкращі результати показали полімери на основі мономерів ДЕАЕМ, ЕДМА і МБАА (зразки 6–8). Слід відзначити, що всі інші кополімери практично не сорбують метилоранж, що, можливо, є причиною незначного впливу їх на процес фотодеструкції барвника.

Досліджено фотокаталітичну деградацію МО в присутності TiO_2 і кополімерів β -циклодекстрину, до складу яких входять мономері різної хімічної будови. Склад зразків наведено в табл. 2.

Попередні експерименти показали, що за відсутності кополімерів β -ци-

клодекстрину повне знебарвлення МО відбулося протягом 4 год. На рис. 1 наведено криві залежності швидкості фотодеградації МО на зразках кополімерів β -циклодекстрину. Як видно з рисунку, фотодеградація МО найкраще відбувається на зразках К-1, К-4, К-5, К-8. Швидкість фотодеградації барвника в присутності цих добавок збільшується в 2,5–3 рази порівняно з іншими.

Т а б л и ц я 1
Склад акрилатних кополімерів

Зразок	Склад кополімеру						Властивості		
	ДЕАЕМ	МБАА	ЕДМА	МАК	ГЕМА	АА	А, мг/г	C/C ₀	
								30 хв	150 хв
1	—	—	—	1	—	—	0.89	0.08	
2	—	1	—	—	—	—	0	0.59	0.06
3	—	—	1	—	—	—	0	0.68	0.08
4	—	—	1	—	10	—	0	0.69	0.08
5	9	1	—	—	—	—	0	0.79	0.13
6	8	—	2	—	—	—	16	0.57	0.05
7	1	—	1	—	—	—	20	0.51	0.04
8	1	1	—	—	—	—	12	0.49	0.06
9	—	1	—	—	—	20	0	0.75	0.11
10	—	1	—	5	—	—	0	0.70	0.11
11	—	—	—	—	—	—	0	0.59	0.06
12*	—	—	—	—	—	—	0	0.73	0.09

* Зразок без добавок.

Т а б л и ц я 2

Хімічний склад кополімерів на основі похідних β -циклодекстрину

Зразок	Мономерні залишки у складі похідних β -ЦД							Мономері у складі кополімерів			
	(МА) ₂	(МА) ₅	(МА) ₈	(АК) ₇	(АК) ₈	(Мет) ₅	(Мет) ₈	ДЕАЕМ	МБАА	ЕДМА	МАК
К-1	—	1	—	—	—	—	—	5	5	—	—
К-2	—	—	1	—	—	—	—	5	5	—	—
К-3	—	—	—	1	—	—	—	5	5	—	—
К-4	—	—	—	—	1	—	—	5	5	—	—
К-5	—	1	—	—	—	—	—	5	—	5	—
К-6	—	—	1	—	—	—	—	5	—	5	—
К-7	—	—	1	—	—	—	—	—	—	5	5
К-8	—	—	—	—	—	1	—	5	—	5	—
К-9	—	—	—	—	—	—	1	5	—	5	—
К-10	1	—	—	—	—	—	—	5	—	5	—

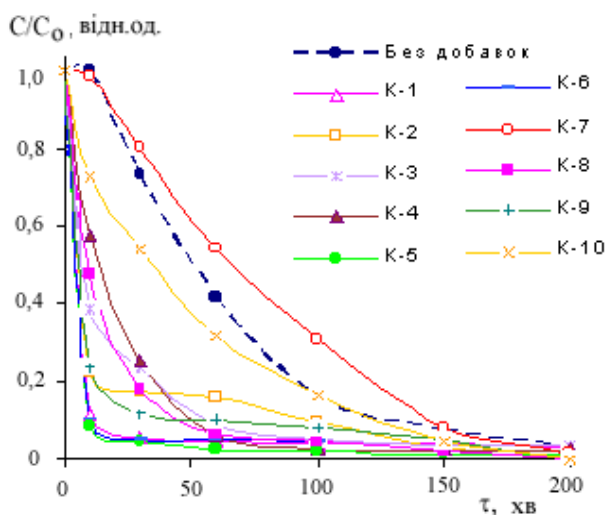


Рис. 1. Вплив складу кополімерів β -ЦД на фотодеградацію МО при УФ-опроміненні.

Вплив концентрації кополімерів β -ЦД на перебіг фотодеградації МО оцінювали за залишковим вмістом барвника після УФ-опромінення зразків К-4 і К-5 протягом 30 хв. Отримані результати свідчать про те, що існує пряма залежність між швидкістю фотодеградації МО та концентрацією добавок кополімерів. Проте слід зазначити, що за вмісту добавки понад 1 г/л швидкість фотодеструкції барвника майже не змінюється (рис. 2).

З метою визначення впливу вихідної концентрації барвника на перебіг його фотодеградації вимірювали залишковий вміст МО після УФ-опромінення протягом 30 хв. Фотодеструкцію МО проводили двома шляхами: в присутності лише TiO_2 та разом з добавкою зразка К-

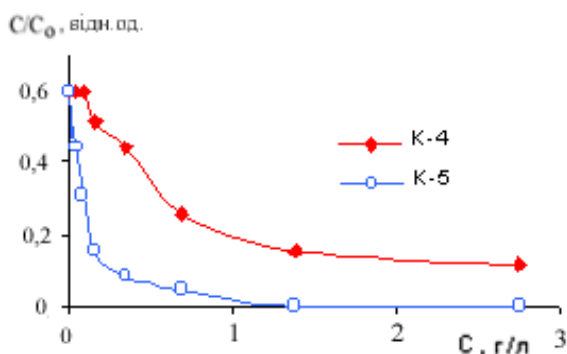


Рис. 2. Вплив концентрації кополімерів β -ЦД на фотодеградацію МО.

5 при масовому співвідношенні діоксиду титану до добавки 3.5:1.

З рис. 3 видно, що в присутності лише TiO_2 при збільшенні концентрації МО з 30 до 118 ppm швидкість процесу різко зменшується, про що свідчить збільшення величини C/C_0 , і далі залишається незмінною. Це підтверджує характер кривої C/C_0 . А у випадку проходження фотодеструкції барвника ще й у присутності добавки кополімеру спостерігається лише незначне зменшення швидкості цього процесу.

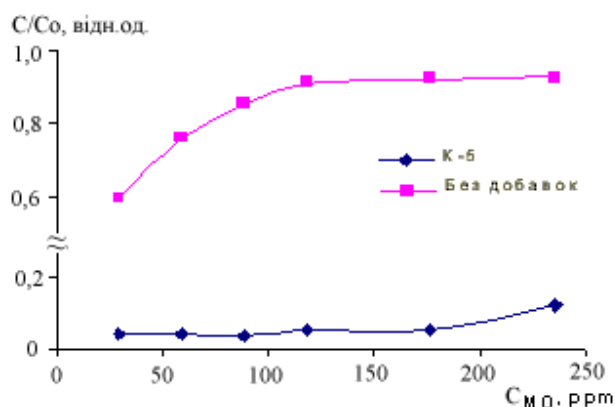


Рис. 3. Вплив концентрації МО на швидкість його фотодеградації.

Слід зазначити, що за концентрації МО 30 ppm добавка кополімеру β -ЦД збільшує швидкість фотодеградації МО в 14 разів порівняно зі швидкістю за його відсутності. Спостерігається тенденція до збільшення цього відношення з подальшим зростанням концентрації МО.

Паралельно з фотодеградацією МО відбувається сорбція його на поверхні TiO_2 і доданих кополімерів β -ЦД. За описаною вище методикою визначали ефективність адсорбції (A) барвника.

На рис. 4 показано, що найкращу сорбційну здатність мають зразки К-1, К-2, К-5 та К-6: у їхній присутності концентрація МО протягом доби знижувалася більше ніж утричі. Зразки К-3 і К-4 мають нижчі значення величини A (тобто гірші сорбційні властивості) — вміст барвника впродовж доби знижувався менш ніж у 1.5 раза. Встановлено також, що частинки TiO_2 та К-7 майже не сорбують метилоранж — його концентрація практично не змінювалася. Таку низьку сорбційну здатність зразка К-7, на відміну від інших зразків, можна пояснити відсутністю тре-

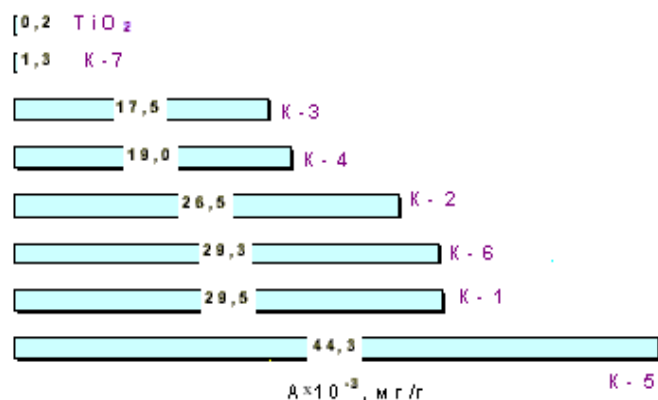


Рис. 4. Сорбційні властивості кополімерів β-ЦД.

тинного азоту в полімерній матриці. Атом азоту здатен утворювати іонний комплекс із сульфатною групою, яка входить до складу МО, що значно посилює сорбцію барвника.

Оскільки фотодеградація барвника відбувається одночасно з сорбцією, для визначення внеску сорбційної здатності отриманих кополімерів К-5 та К-7 у процес знебарвлення розчину МО вивчали кінетику сорбції барвника (рис. 5).

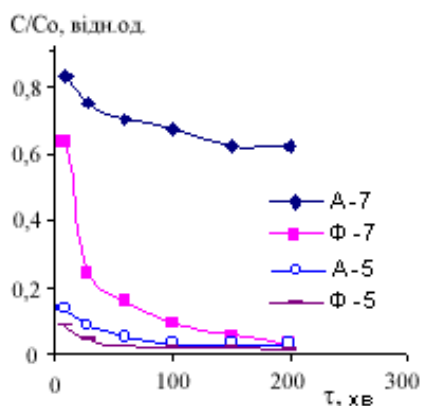


Рис. 5. Кінетика сорбції (А) та фотодеградації (Ф) МО у присутності кополімерів К-5 та К-7.

З аналізу кривих на рис. 5 можна зробити висновок, що прямої залежності між сорбційною здатністю кополімерів β-ЦД та ефективністю їх впливу на процес фотодеградації МО немає. Про це свідчить різний внесок сорбції на зразках К-5 і К-7 на кінетику знебарвлення МО.

Здатність до повторного використання синтезованих кополімерів вивчали шляхом здійс-

нення фотодеградації МО в кілька циклів. Отримані результати показали, що зразок К-5 зберігає здатність ефективно впливати на швидкість фотодеградації МО навіть після восьми циклів використання (рис. 6).

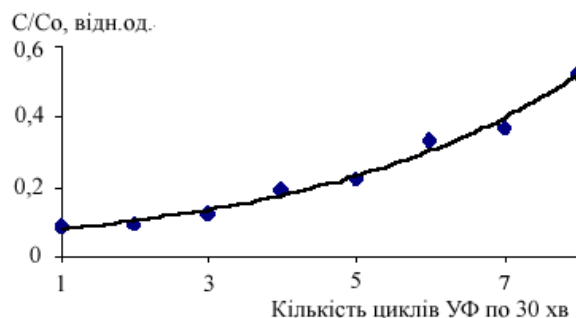


Рис. 6. Швидкість фотодеградації МО в присутності зразка К-5 після восьми циклів використання. К-5-β-ЦД(МА)5 : ДЕАЕМ : ЕДМА = 1:5:5.

ВИСНОВКИ. Здійснено синтез зшитих кополімерів β-циклодекстину, які виявили позитивний вплив на швидкість перебігу процесу фотодеградації метилоранжу. Встановлено, що прямої залежності між сорбційною здатністю кополімерів β-циклодекстину та ефективністю впливу їх на процес фотодеградації барвника немає. Слід відзначити, що кополімери на основі діетиламіноетилметакрилатів, етилендиметакрилатів і малеїнатів β-циклодекстину продемонстрували найвищу ефективність впливу на процес фотодеградації метилоранжу. Збільшення концентрації добавки понад 1 г/л на швидкість фотодеградації барвника майже не впливає. Показано, що отримані кополімери можна багаторазово використовувати для знебарвлення метилоранжу. Цей результат розширює перспективи подальшого застосування їх у процесах очищення водних ресурсів від різноманітних барвників.

РЕЗЮМЕ. На основі производных β-циклодекстрина и мономеров разной химической природы синтезирован ряд сшитых циклодекстринсодержащих кополимеров. Методом УФ-спектроскопии проверена эффективность влияния синтезированных кополимеров на ход фотодеградации метилоранжа в присутствии диоксида титана. Исследованы сорбционные свойства полученных кополимеров и возможность их многократного использования для деколоризации красителя.

SUMMARY. A series of crosslinked cyclodextrin-containing copolymers based on β -cyclodextrin derivatives and functional monomers of different chemical structure were synthesized. The efficiency and influence of the copolymers synthesized to the methyl orange photodegradation rate in the presence of titanium dioxide were verified by UV-spectroscopy method. The sorption properties of the obtained copolymers were studied and the possibility of their multiple use for the dye decoloration as well.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Martin Del E.M.* // *Process Biochem.* -2004. -**39**, № 9. -P. 1033—1046.
2. *Федотова М.П.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Томск, 2009.
3. *Wang Guanghui, Purong Qi, Xiaofei Xue et al.* // *J. Chemosphere.* -2007. -**67**, № 4. -P. 762—769.
4. *Guanghui Wang, Feng Wu, Xu Zhang et al.* // *J. Hazardous Materials.* -2006. -**133**, № 1–3. -P. 85—91.
5. *Gaya U.I., Abdullah A.H.* // *J. Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Rev.* -2008. -**9**, № 1. -P. 1—12.
6. *Xu Zhang, Feng Wu, Nansheng Deng* // *J. Hazardous Materials.* -2011. -**185**, № 1. -P. 117—123.
7. *Опанасенко О.А., Рябов С.В., Сінельников С.І., Керча Ю.Ю.* // *Доп. НАН України.* -2013. -**36**, № 1. -С. 130—135.
8. *Бабич І.В., Рябов С.В., Сінельников С.І. та ін.* // *Укр. хим. журн.* -2012. -**78**, № 9. -С.64—68.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 07.03.2014