

О. А. Опанасенко, С. І. Сінельніков, С. В. Рябов,
член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Керча

Циклодекстринвмісні кополімери — синтез, властивості та застосування в процесах фотокаталізу

Синтезовано ряд зшитих циклодекстринвмісних кополімерів на основі похідних β -циклодекстрину та акрилатних мономерів. Методом УФ спектроскопії встановлено, що отримані кополімери мають позитивний вплив на перебіг процесу фотодеградації барвників у присутності діоксиду титану, зокрема найвищу ефективність на процес фотодеградації метилоранжу продемонстрували кополімери на основі малейнатів β -циклодекстрину. Результати, отримані в ході дослідження розширюють перспективи подальшого їх використання в процесах очищення водних ресурсів від органічних забруднювачів.

Сучасні водоочисні системи здебільшого використовують гетерогенні фотокаталізатори-напівпровідники, що створені на основі діоксиду титану (TiO_2). Ефективним методом підвищення інтенсивності фотодеградації органічних забруднювачів є покриття відповідного носія TiO_2 , яке збільшує питому поверхню каталізатора та відповідно полегшує доступ реагентів до його активних центрів [1, 2].

Перспективним напрямом посилення фотоактивності каталізатора є використання систем, які містять TiO_2 та циклодекстрини (ЦД) [3, 4], що дає змогу пришвидшити фотодеструкцію органічних сполук за рахунок збільшення їх адсорбції на поверхні TiO_2 .

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

Молекула ЦД 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 ЦД містяться на зовнішній поверхні молекули, утворюючи гідрофільну оболонку; внутрішня поверхня молекули — гідрофобна і здатна утримувати молекулу “гостя” за рахунок гідрофобної та електростатичної взаємодії і сил ван дер Ваальса.

Раніше було показано [5] позитивний вплив домішок водорозчинних похідних β -циклодекстриму (β -ЦД) на фотодеградацію метилоранжу в присутності TiO_2 . Проте застосування цих домішок обумовлюють труднощі з їх видаленням після очищення води.

З метою подолання зазначених вище недоліків, вельми актуальними є дослідження, що спрямовані на розробку та використання зшитих водонерозчинних похідних β -ЦД, це дасть змогу посилити ефективність фотокаталізу.

Шляхом підбору вихідних мономерів різної хімічної будови та варіювання їх складу було здійснено синтез кополімерів β -ЦД і перевірено ефективність впливу отриманих продуктів на фотодеструкцію барвників у воді. Досліджено залежність між швидкістю фотодеградації барвника у присутності домішок кополімерів та його концентрацією, а також перевірено вплив концентрації кополімерів на перебіг процесу знебарвлення МО.

Експериментальна частина. Для проведення експериментальної роботи використовували такі реагенти: β -ЦД, ММ 1135, виробництво фірми “Cyclolab Ltd.” (Угорщина); акрилоїлхлорид (АХ), ММ 90,5; бутилметакрилат (БМА), ММ 142; малеїновий ангідрид (МА), ММ 98; триетиламін (ТЕА), ММ 101; метилоранж (МО), ММ 327; метиленовий синій (МС), ММ 320; крезоловий червоний (КЧ), ММ 354; фенолфталеїн (ФФ), ММ 318; акриламід (АА), ММ 85; етилендиметакрилат (ЕДМА), ММ 198; діетиламіноетилметакрилат (ДЕАЕМА) — ММ 185; гідроксіетилметакрилат (ГЕМА), ММ 130; метакрилова кислота (МАК), ММ 86; метилен-*bis*-акриламід (МБАА), ММ 154; амонію персульфат (АПС), ММ 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 у розчині. ІЧ-спектри реєстрували на ІЧ-спектрометрі з перетворенням Фур’є Tensor-37, (“Bruker”, Німеччина) у діапазоні частот 400–4000 cm^{-1} .

1. *Синтез похідних β -ЦД.* В основі синтезу похідних β -ЦД, використаних нами в ході дослідження, лежить методика, що описана в статті [6], зі змінами, наведеними в [5].

2. *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 (ДЕАЕМА 0,185 г, МБАА 0,154 г) і 1 мл ізопропілового спирту. Суміш перемішували при кімнатній температурі до її розчинення, потім доливали 1% (0,02 г) АПС. Розчин реагентів витримували при 80 °С впродовж 3 год і залишали на добу при кімнатній температурі. Отриманий гель промивали кілька разів дистильованою водою на фільтрі Шотта, сушили та подрібнювали до порошку, який висушували до постійної ваги при 80 °С.

Вихід кополімерів у межах 70–80%.

Решта зразків синтезована за аналогічною схемою, вони різняться між собою мольним співвідношенням та якісним складом компонентів.

3. *Методика проведення фотодеградації МО та інших барвників.* 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 при $\lambda = 365$ 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. За аналогічною методикою проводили фотодеградацію МС, КЧ, ФФ. Концентрації барвників 15, 25 й 14 ppm відповідно. ФФ після фотодеградації проявляли розчином 0,2 моль/л Na_2CO_3 .

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

$$\frac{C}{C_0} = 1,161 \cdot e^{-0,0186t},$$

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

Досліджено перебіг фотодеградації МО в розчинах з різною концентрацією барвника (30–236 ppm) та її ефективність при варіюванні кількості домішок кополімерів (0,04–2,8 г/л).

Результати та їх обговорення. *ІЧ-спектроскопія.* ІЧ-спектри кополімерів β -ЦД характеризуються смугами поглинання, властивими як групі β -ЦД ($\nu = 1044 \text{ см}^{-1}$ відноситься до коливань С–О-груп глюкозидного кільця β -ЦД), так і мономерам, що входять до складу кополімеру: для ЕДМА характерні смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}} = 1730 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O}} = 1158 \text{ см}^{-1}$ й 1260 см^{-1} , для ДЕАЕМА – смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}} = 1730 \text{ см}^{-1}$, естерного коливання $\nu_{\text{C-O}} = 1150 \text{ см}^{-1}$ й 1240 см^{-1} та деформаційні коливання $\nu_{\text{NH}} = 1530 \text{ см}^{-1}$ і $\nu_{\text{C-O}} = 1650 \text{ см}^{-1}$, що ідентифікують МБАА.

Фотодеградація МО при УФ опроміненні. Для синтезу кополімерів β -ЦД необхідно було попередньо оцінити ефективність впливу мономерів, які входять до їх складу, на процес фотодеструкції МО. З цією метою були апробовані полімери, що відрізнялися хімічною будовою мономерів у їх складі (табл. 1). Як бачимо з таблиці, найкращі результати показали полімери на основі мономерів ДЕАЕМА, ЕДМА і МБАА (зразки № 6–8). Треба відзначити, що всі інші кополімери мають незначний вплив на процес фотодеструкції барвника.

Досліджено фотокаталітичну деградацію МО в присутності TiO_2 та кополімерів β -ЦД, до складу яких входять мономери різної хімічної будови. Склад зразків демонструє табл. 2.

Таблиця 1. Склад акрилатних кополімерів

Номер зразка	Склад кополімеру						Властивості C/C_0	
	ДЕАЕМА	МБАА	ЕДМА	МАК	ГЕМА	АА	30 хв	150 хв
1	–	–	–	1	–	–	0,89	0,08
2	–	1	–	–	–	–	0,59	0,06
3	–	–	1	–	–	–	0,68	0,08
4	–	–	1	–	10	–	0,69	0,08
5	9	1	–	–	–	–	0,79	0,13
6	8	–	2	–	–	–	0,57	0,05
7	1	–	1	–	–	–	0,51	0,04
8	1	1	–	–	–	–	0,49	0,06
9	–	1	–	–	–	20	0,75	0,11
10	–	1	–	5	–	–	0,7	0,11
11	–	–	–	–	–	–	0,59	0,06
12	–	–	–	–	–	–	0,73	0,09

(без домішок)

Таблиця 2. Хімічний склад кополімерів на основі похідних β -циклодекстрину

Зразок	Мономерні залишки у складі похідних β -ЦД					Мономери у складі кополімерів			
	(МА) ₂	(МА) ₅	(МА) ₈	(АК) ₇	(АК) ₈	ДЕАЕМА	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	–

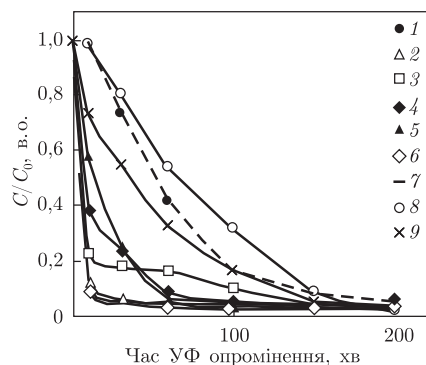


Рис. 1. Вплив складу кополімерів β -ЦД на фотодеградацію МО.
Криві: 1 – без домішок; 2 – К-1; 3 – К-2; 4 – К-3; 5 – К-4; 6 – К-5; 7 – К-6; 8 – К-7; 9 – К-8

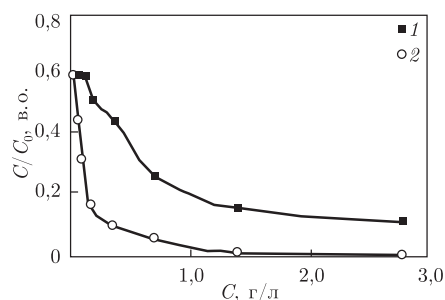


Рис. 2. Вплив концентрації кополімерів β -ЦД на фотодеградацію МО.
Криві: 1 – К-4; 2 – К-5

Попередніми експериментами доведено, що за відсутності кополімерів β -ЦД повне знебарвлення МО відбувалося впродовж 4 год. Рис. 1 ілюструє криві залежності швидкості фотодеградації МО на зразках кополімерів β -ЦД. З рисунку видно, що фотодеградація МО найкраще відбувається на зразках К-1, К-4, К-5, К-6. Швидкість фотодеградації барвника в присутності цих домішок збільшується в 2,5–3 рази порівняно з іншими.

Вплив концентрації кополімерів β -ЦД на перебіг фотодеградації МО оцінювали за залишковим вмістом барвника після УФ опромінення зразків К-4 і К-5 впродовж 30 хв. Отримані результати свідчать про те, що існує пряма залежність між швидкістю фотодеградації МО та концентрацією домішок кополімерів. Проте слід зазначити, що за вмістом домішки 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 впродовж 30 хв. Фотодеструкцію МО проводили двома способами: в присутності лише TiO_2 та разом з домішкою зразка К-5 за масовим співвідношенням TiO_2 до домішки 3,5 : 1.

У 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 вона залишається незмінною (рис. 3). Про це свідчить характер кривої C/C_0 . А у випадку проходження фотодеструкції барвника ще й в присутності домішки кополімеру спостерігається лише незначне зменшення швидкості цього процесу.

Зазначимо, що при концентрації МО 30 ppm домішки кополімеру β -ЦД збільшує швидкість фотодеградації МО у 14 разів порівняно зі швидкістю за його відсутності. Спосте-

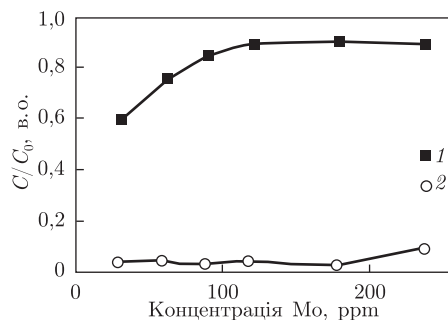


Рис. 3. Залежність швидкості фотодеградації МО від його концентрації.
Криві: 1 — без домішок; 2 — К-5

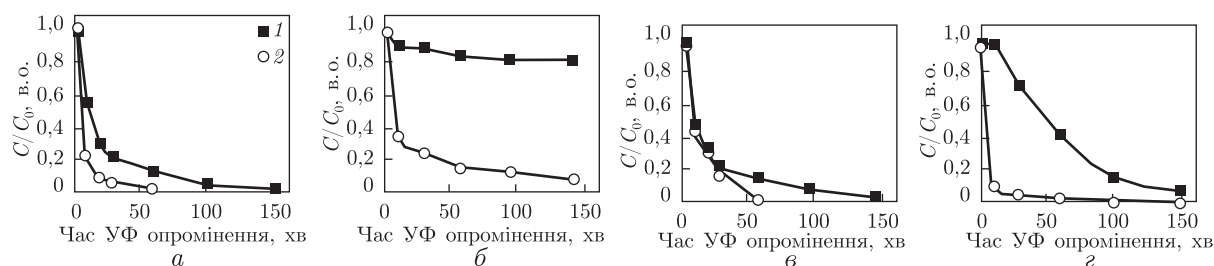


Рис. 4. Фотодеструкція барвників у присутності TiO_2 й К-5.
а: крезоловий червоний (1 — КЧ; 2 — КЧ+К-5); б: фенолфталеїн (1 — ФФ; 2 — ФФ+К-5); в: метиленовий синій (1 — МС; 2 — МС+К-5); г: метилоранж (1 — МО; 2 — МО+К-5)

рігається тенденція до збільшення цього відношення з подальшим зростанням концентрації МО.

Фотодеградація барвників у присутності TiO_2 та зшитих β -ЦД-вмісних кополімерів. Як відображено на рис. 1, більшість синтезованих зшитих кополімерів на основі β -ЦД значно пришвидшують фотодеградацію МО. Однак К-5 як найефективніший кополімер обрано для перевірки ефективності впливу на фотодеструкцію інших барвників (рис. 4). Як видно з рисунку, зразок К-5 пришвидшує фотодеструкцію всіх досліджуваних барвників (найтефективніший вплив він здійснює при перебігу процесу для ФФ та МО), тобто треба відзначити його універсальність як каталітичної домішки.

Таким чином, нами проведено синтез зшитих кополімерів β -ЦД, які показали позитивний вплив на швидкість перебігу процесу фотодеградації МО та інших барвників. Відзначимо, що кополімери на основі ДЕАЕМА, ЕДМА і малеїнатів β -ЦД демонструють найвищу ефективність впливу на процес фотодеградації МО. Збільшення концентрації полімерної домішки понад 1 г/л на швидкість фотодеструкції МО майже не впливає. Отримані нами результати розширюють перспективи подальшого їх використання в процесах очищення водних ресурсів від різних барвників.

1. Федотова М. П., Воронова Г. А., Емельянова Е. Ю. и др. Нанодисперсные фотокатализаторы на основе диоксида титана // Журн. физ. химии. – 2009. – **83**, № 8. – С. 1539–1544.
2. Wang G., Purong Qi, Xue X. et al. Photodegradation of bisphenol Z by UV irradiation in the presence of β -cyclodextrin // J. Sci. Direct. – 2007. – **67**. – P. 762–769.
3. Wang G., Wu F., Zhang Xu et al. Enhanced TiO_2 photocatalytic degradation of bisphenol E by β -cyclodextrin in suspended solutions // J. Hazardous Mater. – 2006. – **133**. – P. 85–91.

4. *Gaya U. I., Abdullah A. H.* Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* – 2008. – **9**. – P. 1–12.
5. *Опанасенко О. А., Рябов С. В., Синельников С. І., Керча Ю. Ю.* Вплив різних факторів на процес фотодеградації метилоранжу в присутності діоксиду титану та похідних β -циклодекстрину // *Доп. НАН України.* – 2014. – **36**, № 1. – С. 130–135.
6. *Бабич І. В., Рябов С. В., Синельников С. І. та ін.* Синтез та сорбційні характеристики молекулярно-імпринтованих полімерів на основі модифікованих циклодекстринів // *Укр. хим. журн.* – 2012. – **78**, № 9–10. – С. 64–68.

*Институт хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 07.03.2014

Е. А. Опанасенко, С. І. Синельников, С. В. Рябов,
член-корреспондент НАН України **Ю. Ю. Керча**

Циклодекстринсодержащие кополимеры — синтез, свойства и применение в процессах фотокатализа

Синтезирован ряд сшитых циклодекстринсодержащих кополимеров на основе производных β -циклодекстрина и акрилатных мономеров. Методом УФ спектроскопии установлено, что полученные кополимеры имеют позитивное влияние на прохождение процесса фотодегградации красителей в присутствии диоксида титана, при этом наибольшую эффективность на процесс фотодегградации метилоранжа продемонстрировали кополимеры на основе малеиновых β -циклодекстрина. Полученные результаты расширяют перспективы дальнейшего их использования в процессах очистки водных ресурсов от органических загрязнителей.

О. А. Opanasenko, S. I., Sinelnikov, S. V. Riabov,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. Yu. Kercha**

Cyclodextrin-containing copolymers — synthesis, properties, and applications to photocatalysis processes

A series of crosslinked cyclodextrin-containing copolymers based on β -cyclodextrin derivatives and acrylic monomers are synthesized. Applying the UV spectroscopy, it is demonstrated that the copolymers obtained have a positive impact on dyes' photodegradation rate in the presence of titanium dioxide. The copolymers based on β -cyclodextrin maleate exhibit the highest efficiency and influence the methyl orange photodegradation process. The results obtained extend the prospects for a further use of the elaborated products toward the water purification from organic pollutants.