

На правах рукописи

СОЛОВЦОВА ОЛЬГА ВЯЧЕСЛАВОВНА

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ХИТОЗАНА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ИХ АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Красильникова Ольга Константиновна
ИФХЭ РАН

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Варламов Валерий Петрович
центр «Биоинженерия» РАН

кандидат химических наук,
Герасимов Владимир Константинович,
ИФХЭ РАН

Ведущая организация: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет.

Защита состоится « » 2009 г. в час. на заседании диссертационного совета Д 002.259.02 в ИФХЭ РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы ИОНХ РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

Автореферат размещен на сайте Института <http://phyche.ac.ru>

Автореферат разослан

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.259.02
кандидат химических наук

Н.П. Платонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Высокие производительность и степень очистки, а также возобновляемая сырьевая база природных полимерных адсорбентов делают их применение для концентрации и удаления тяжелых металлов из водных растворов весьма перспективным. Хотя для снижения концентрации тяжелых металлов используются самые различные методы, в области малых концентраций наиболее эффективным является адсорбция. Кроме того, необходимо отметить, что в настоящее время широко обсуждаются возможности применения модифицированных природных полимеров (хитозана, целлюлозы) не только для адсорбции и концентрирования ионов металлов, но и для получения содержащих металлические нанокластеры фармацевтических препаратов, катализаторов и наночастиц металлов. Однако для их использования необходима количественная информация о межмолекулярных взаимодействиях при адсорбции, структуре адсорбционных комплексов, механизме адсорбции, термодинамических характеристиках адсорбционного равновесия, а также параметрах пористой структуры и химическом состоянии поверхности адсорбентов. Такие исследования необходимы для понимания факторов, управляющих адсорбционным процессом и обеспечивающих возможность выбора существующих и разработки новых эффективных адсорбентов.

Хотя знание механизма адсорбции катионов тяжелых металлов природными полимерами (хитозаном и целлюлозой) имеет значение для развития представлений об адсорбционных процессах на набухающих полимерах, в настоящее время имеется немного информации о механизме комплексообразования и детальной структуре полученных комплексов полимер-металл.

Тема диссертационной работы входит в план научных исследований ИФХЭ РАН по теме № 01200204895 «Пористая структура и адсорбционные свойства жестких и деформирующихся адсорбентов на основе углеродных волокон и полимеров».

Цель работы. Определение влияния структуры высокоэффективных адсорбентов на основе природных полисахаридов на их адсорбционные свойства по отношению к парам воды и к катионам металлов.

В соответствии с поставленной целью **задачами работы являлись:**

- Изучение структуры полимерных адсорбентов и их адсорбционных свойств по отношению к парам воды и катионам тяжелых металлов.
- Разработка методов увеличения сорбционной активности и эффективности адсорбции для набухающих адсорбентов. Получение карбоксильных производных целлюлозы. Модификация структуры хитозана.
- Изучение процесса адсорбции паров воды набухающими полимерами в зависимости от условий предварительной дегидратации, осаждения, а также условий синтеза. Описание полученных изотерм адсорбции модельными уравнениями.
- Исследование механизма адсорбции катионов тяжелых металлов полисахаридами, имеющими различную природу адсорбционных центров. Изучение зависимости структуры адсорбционных комплексов полимер-металл от их состава.

Научная новизна работы.

1. Впервые проведено сравнительное исследование сорбционных свойств полисахаридов, активными центрами которых являются аминогруппы у хитозана и карбоксильные группы у окисленной целлюлозы, по отношению к адсорбции паров воды и водных растворов катионов металлов (Cu, Ni, Ag).
2. Показано влияние структурной модификации хитозана (способов осаждения и сушки) на адсорбционные свойства набухающих полимеров на основе хитозана. Установлено, что лиофильная сушка приводит к значительному увеличению сорбционной ёмкости хитозана как при адсорбции паров воды, так и катионов металлов.
3. Впервые исследованы физико-химические свойства карбоксильных производных целлюлозы, полученных двухстадийным селективным окислением

спиртовых групп в зависимости от способа проведения второй стадии окисления оксидами азота – в паровой фазе и в растворе.

4. Установлено, что адсорбция катионов окисленными целлюлозами главным образом происходит на карбоксильных группах. Аминогруппы, являющиеся основными активными центрами хитозанов, адсорбируют катионы металлов в высокой эффективности, например, для $\text{Cu}(2+)$ достигающей почти один катион на аминогруппу.

5. Измеренные на полученных образцах изотермы адсорбции воды впервые описаны с использованием двухступенчатой модели локализованной адсорбции в широком интервале заполнений. В рамках кластерной модели адсорбции сравнительным методом определено количество первичных адсорбционных центров. Впервые изотермы адсорбции катионов металлов в широком интервале концентраций описаны уравнением Дубинина–Радускевича для жидкофазной адсорбции.

6. Сочетание спектроскопических и адсорбционных исследований дало возможность предложить механизмы адсорбции катионов металлов хитозанами и окисленными целлюлозами, а также описать структуру адсорбционных комплексов полимер-металл.

Практическая значимость работы.

1. Высокоактивные адсорбенты, полученные путем различного модифицирования полисахаридов на основе природного возобновляемого сырья, обладают высокой сорбционной емкостью после высушивания и могут быть использованы как для извлечения катионов металлов из растворов, так и для медицинских целей за счет их биологической совместимости и бактерицидной активности. Так, например, при очистке сточной воды от меди высокая адсорбционная емкость предложенного адсорбента на основе хитозана лиофильной сушки позволяет проводить непрерывную очистку стоков, поступающих в реактор на 100 кг со скоростью 10 л/ч, в течение 3-х лет.

2. Полученные модификацией природных полисахаридов хитозан и окисленная целлюлоза могут применяться в качестве энтеросорбентов для детокси-

кации организма человека. Кроме того, за счет высокой бактерицидной активности хитозан может быть использован в виде антиожоговых и противораневых покрытий. В частности, исследованные хитозановые материалы были представлены на выставке «Здравоохранение-03».

На защиту выносятся:

1. Изотермы адсорбции паров воды и катионов никеля, меди и серебра из водных растворов окисленными целлюлозами и хитозанами, модифицированными различными методами.
2. Влияние способа дегидратации и осаждения хитозана на формирующуюся надмолекулярную структуру и, как следствие, на адсорбцию хитозанами паров воды и катионов металлов из водного раствора.
3. Высокоактивные адсорбенты, полученные путем двухстадийного избирательного окисления гидроксильных групп целлюлозы. Определение их сорбционной активности по отношению к парам воды и катионам никеля.
4. Описание измеренных на полученных образцах хитозана и целлюлозы изотерм адсорбции паров воды с использованием двухступенчатой модели локализованной адсорбции в широком интервале заполнений уравнением Дубинина-Серпинского - 2. Количества первичных адсорбционных центров адсорбции воды в рамках кластерной модели определено сравнительным методом.
5. Описание изотерм адсорбции катионов металлов полисахаридными адсорбентами уравнением Дубинина – Радускевича для жидкой фазы.
6. Механизмы адсорбции молекул воды и катионов металлов хитозанами и окисленными целлюлозами, а также структура адсорбционных комплексов полимер-металл, предложенные на основании совместных спектроскопических и адсорбционных исследований взаимодействия молекул воды, а также катионов тяжелых металлов с активными центрами полисахаридных адсорбентов.

Публикации и апробация работы. По результатам диссертации опубликовано 2 научные статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, 2 статьи в

сборниках конференций и 14 тезисов докладов на Всероссийских и международных конференциях. Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: XII и XIII Всероссийские конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, 2005, 2006 гг.); XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва 2007 г.); IX, X, XI и XII Всероссийские симпозиумы «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва 2004, 2006, 2007, 2008 гг.); Всероссийский семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции» (Иваново 2007 г.); III Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике. (Москва 2008 г.); Всеукраинская конференция с международным участием «Химия, физика и технология поверхности наноматериалов», (Киев 2008 г.); Конференция «Нестационарные, энерго- и ресурсосберегающие процессы и оборудование в химической и нано- и биотехнологии», (Москва 2008 г.); IX Международная конференция "Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана", (г. Ставрополь 2008 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемых источников, включающего 88 наименований. Работа изложена на 107 страницах машинописного текста, включающего 11 таблиц и 45 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении дано обоснование темы диссертации, показана актуальность работы, сформулированы основные цели, обоснованы научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В обзоре литературы проведен анализ опубликованных в последнее время работ, посвященных разработке наиболее эффективных адсорбентов на основе природных полисахаридов. Основное внимание уделено биологически активным природным полимерам на основе целлюлозы и хитозана, поскольку они обладают высокой адсорбционной активностью. Отмечено, что на адсорбционную емкость таких набухающих полимеров значительное

влияние оказывают методы получения и предварительной обработки адсорбентов. Рассмотрено влияние структурных факторов на адсорбционные свойства таких полимеров.

Хотя давно известно, что свободные аминогруппы придают хитозану способность к связыванию катионов переходных металлов ($\text{Cu}(2+)$, $\text{Ni}(2+)$, $\text{Zn}(2+)$ и др.), проблема взаимодействия катионов металла с аминогруппами хитозана еще не полностью решена ввиду разнообразия механизмов комплексообразования. В заключительной части литературного обзора приведены данные по адсорбции катионов металлов образцами хитозана и его производных. Однако сравнение этих адсорбционных данных затруднительно, ввиду существенных различий в методах приготовления, молекулярной массе и степени дезацетилирования образцов. Величины адсорбции, например, по катиону меди лежат в интервале 2.50 – 3.25 ммоль/г. Из литературных данных также следует, что величины адсорбции на свежеприготовленных образцах значительно превышают величины адсорбции в тех же условиях на высушенных образцах, при воздушной сушке около 50 % сорбционной активности теряется.

В экспериментальной части (**Глава II**) приведены свойства изучаемых образцов хитозана и методы их получения, приведены данные рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), описаны синтез и химический анализ полученных образцов окисленной целлюлозы. Представлены методики проведения адсорбционных опытов. Описана установка для проведения экспериментов по адсорбции паров воды. Приведены методы комплексонометрического и потенциометрического титрования, используемые для определения равновесной концентрации катионов металлов в растворах. Спектроскопические исследования адсорбентов и комплексов полимер-катион металла проводили, используя следующие приборы: ИК-Фурье-спектрометр Перкин-Эльмер 2000 (регистрация спектров пропускания в диапазоне волновых чисел 15000-30 см^{-1}) и спектрофотометр Лямбда-35 фирмы Перкин-Эльмер (в диапазоне длин волн 200-1100 нм).

Для сканирующей электронной микроскопии использовали структурно-аналитический комплекс на базе сканирующего электронного микроскопа JSM-U3 (JEOL, Япония) и системы EDISON-32 (GETAC, Германия), включающий цифровое сканирование и рентгеновский спектрометр с энергетическим разрешением (WinEDS) на базе полупроводникового детектора, позволяющего проводить качественный и количественный элементный микроанализ. Объекты просматривали при ускоряющем напряжении 15 кВ и токах электронного пучка 10^{-9} А.

Объектами исследования являлись образцы хитозана, полученного из панциря камчатского краба. Для получения образцов был приготовлен раствор хитозана в 1 % уксусной кислоте. Из одной части этого раствора хитозан был переосажден при перемешивании раствором NaOH. Часть полученного осадка промывали и высушивали на воздухе при 80 °С до постоянного веса (образец 1), а другую часть осадка замораживали и высушивали лиофильно в установке TG-50 (образец 2). Третья часть раствора хитозана была переосаждена раствором Na_2CO_3 , после чего также высушена лиофильно (образец 3). Характеристики исследованных образцов и методы осаждения и сушки представлены в табл. 1, а структура элементарного звена хитозана показана на рис. 1.

Таблица 1. Характеристики и методы осаждения и сушки образцов хитозана

Образец	ММ, кДа	СД, %	Метод сушки
1	287.3	87.1	Переосажден NaOH и высушен на воздухе
2	287.3	87.1	Переосажден NaOH и лиофильно высушен
3	287.3	87.1	Переосажден Na_2CO_3 и лиофильно высушен
4	87.3	95.6	Переосажден NaOH и высушен на воздухе
5	500.0	76.0	Переосажден NaOH и высушен на воздухе
6	120.0	78.0	Переосажден NaOH и высушен на воздухе
7	500.0	54.0	Переосажден NaOH и высушен на воздухе

*СД – степень деацетилирования

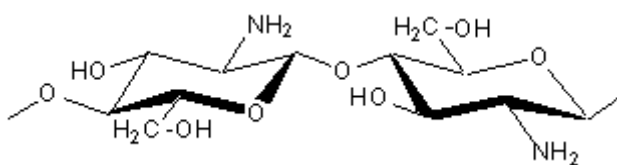


Рис. 1. Структура элементарного звена хитозана.

Адсорбенты на основе целлюлозы были получены путем двухстадийного избирательного окисления гидроксильных групп. Сначала метапериодатом натрия окисляются OH^- группы

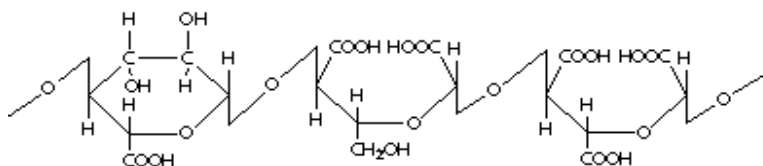


Рис.2. Предполагаемое строение элементарного звена окисленной целлюлозы.

в положениях 2 и 3, при этом раскрывается глюкопиранозное кольцо с образованием диальдегида целлюлозы (ДАЦ).

На второй стадии оксидами азота окисляются как карбонильные группы ДАЦ, так и первичные спиртовые группы с образованием уроновых карбоксильных групп. Вторая стадия окисления оксидами азота была проведена в первом случае газообразными оксидами азота, а во втором – раствором оксида азота в органическом растворителе. Количество уроновых карбоксильных групп определяли объемным микроаналитическим методом, а общее количество карбоксильных групп было определено алкалиметрическим методом и методом с использованием ацетата кальция.

Глава III. Основные результаты и обсуждение

3.1 Адсорбция паров воды полисахаридами.

Свойства полимерных адсорбентов, сильно набухающих в воде, наиболее ярко проявляются при анализе изотерм адсорбции воды. Известно, что величины удельной поверхности стеклообразных частично кристаллических полимеров (в том числе и полисахаридов), определенные физической адсорбцией паров азота, очень малы, а пористость практически отсутствует. Поэтому достаточно сложно характеризовать пористую структуру таких адсорбентов по изотермам адсорбции азота. Однако набухающие полимеры, в частности хитозан и целлюлоза, поглощают за счет образования водородных связей большое количество воды, значительно увеличиваясь при этом в объ-

еме. Поэтому для сравнения адсорбционных свойств таких полимеров, тем более в процессах, идущих в водной среде, нами было предложено использовать изотермы адсорбции паров воды, вид которых тонко реагирует на все изменения структуры полимеров.

Изотермы адсорбции паров воды были измерены на вакуумной весовой установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена чувствительностью 10 мкг при навеске до 100 мг. Перед проведением адсорбционного опыта образцы были вакуумированы при 20 °С. Анализ экспериментальных данных по адсорбции воды исследуемыми образцами (рис. 3) показывает, что образцы, высушенные лиофильно при $p/p_s < 0.4$, достаточно близки к изотерме исходного воздушно-сухого образца. Но при $p/p_s \geq 0.5$ изотермы сильно различаются. При этом максимальные величины адсорбции для лиофильно высушенных образцов достигают более 100 ммоль/г, что превышает в десять раз величину адсорбции для воздушно-сухого образца. После проведения первого опыта образцы лиофильной сушки были прогреты при 100 °С в вакууме для удаления остаточной воды. При этом изотермы адсорбции лиофильно высушенных образцов (осажденных содой и щелочью) практически совпали, а их емкости по воде существенно увеличились.

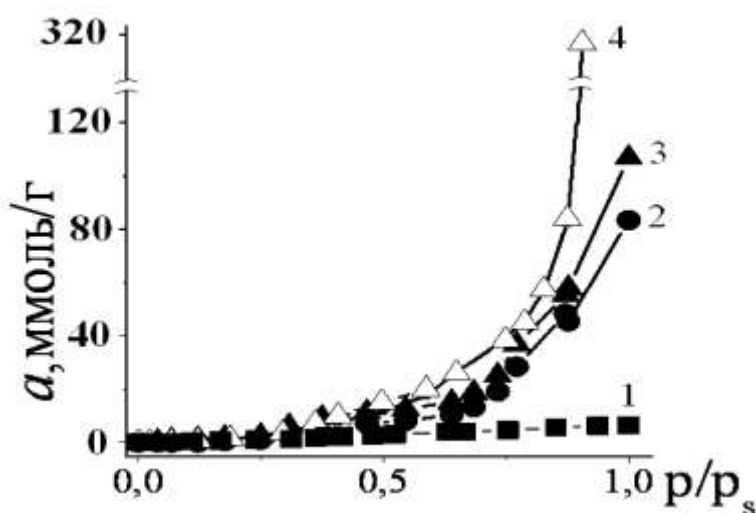


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров воды хитозанами: 1 – образец 1; 2 – образец 3; 3 – образец 2; 4 – образцы 2, 3, вакуумированные при 100 °С.

Значительное увеличение адсорбционной способности лиофильно высушенных хитозанов по сравнению с воздушно сухим образцом в этом интервале p/p_s связано, по-видимому, с влиянием надмолекулярной структуры хитозана, образовавшейся при лио-

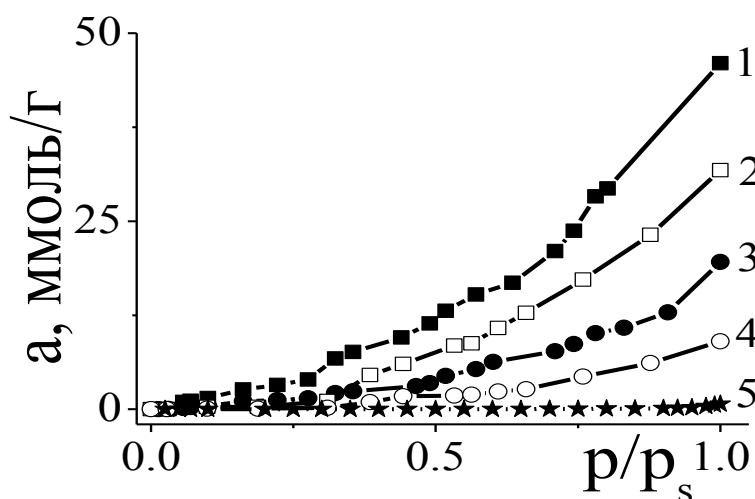


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров воды карбоксицеллюлозами: 1 – образец КЦГ; 2 – образец КЦГ, прогретый при 100 °С; 3 – образец КЦЖ; 4 – образец КЦЖ, прогретый при 100 °С; 5 – сравнительный образец графитированной сажи Вулкан 7Н(2800).

фильной сушке.

Если сравнивать изотермы адсорбции паров воды окисленными целлюлозами (рис. 4) то видно, что карбоксицеллюлоза, окисленная в газовой фазе (КЦГ), сорбирует паров воды вдвое больше, чем карбоксицеллюлоза (КЦЖ), окисленная в жидкой фазе. Образцы окисленной целлюлозы после проведения первого

адсорбционного опыта так же были прогреты при 100 °С, при этом адсорбционная емкость по воде снизилась. В литературе отмечается, что нагрев при дегидратации снижает емкость по отношению к парам воды у α -целлюлозы в 1.5 раза, а для гидратцеллюлозы – в 2 раза.

На набухающих полимерных адсорбентах, таких как хитозан, целлюлоза и другие полисахариды, адсорбция паров воды происходит за счет образования водородных связей. При малых относительных давлениях молекулы воды образуют водородные связи с первичными адсорбционными центрами (ПАЦ) полимерного адсорбента, в качестве которых могут выступать полярные группы адсорбента, например амино- и гидроксильные группы хитозана, карбоксильные группы окисленной целлюлозы. Затем каждая адсорбированная на ПАЦ молекула воды сама становится центром адсорбции. При увеличении давления паров воды происходит рост образовавшихся на ПАЦ кластеров, и величина адсорбции резко возрастает. При такой модели адсорбции для большинства полимеров, набухающих в воде, изотермы имеют вогнутый

или S-образный характер, и похожи на изотермы адсорбции паров воды углеродными материалами.

Следует отметить, что, в отличие от углеродных адсорбентов с относительно жесткой структурой, при адсорбции паров воды структура и физико-химические свойства стеклообразных частично кристаллических полимеров изменяются. До точки перегиба S-образной изотермы полимер остается в стеклообразном состоянии, и молекулы адсорбата находятся в свободном объеме полимера между полимерными цепями подобно молекуле в объеме микропор. В этом случае основную роль играют взаимодействия полимер – адсорбат. Появление точки перегиба на изотермах адсорбции воды обусловлено адсорбцией молекул воды на вторичных центрах и образованием кластеров воды. При этом преимущественным является взаимодействие адсорбат – адсорбат, а полимер переходит в состояние, подобное высокоэластическому.

Таблица 2. Концентрации ПАЦ для образцов хитозана (образцы 1 - 3, 8, 9) и карбоксицеллюлозы, определенные сравнительным методом.

№	Осадитель	Метод сушки	Количество ПАЦ после откачки, a_m , ммоль/г	
			293 К	373 К
1	NaOH	Воздушная	0.54	—
2	NaOH	Лиофильная	1.25	1.80
3	Na ₂ CO ₃	Лиофильная	0.21	0.83
КЦЖ			0.59	0.071
КЦГ			1.52	0.33

Для оценки пористой структуры полимеров и определения количества ПАЦ использовали сравнительный метод исследования изотерм адсорбции воды, предложенный Вартапетяном Р.Ш. и Волощуком А.М. На оси абсцисс сравнительного графика откладывается адсорбция на поверхности графитированной сажи в единицах a/a_m , а по оси ординат – величина адсорбции a на исследуемом адсорбенте при тех же относительных давлениях. Сравнительные графики представляют собой прямые линии, исходящие из начала координат, при этом количество ПАЦ определяется как тангенс угла наклона на-

чальных участков сравнительных графиков. Такой вид сравнительных графиков свидетельствует о применимости модели адсорбции на ПАЦ с последующим независимым кластерообразованием к описанию начальных областей изотерм адсорбции паров воды образцами хитозана и КЦ.

Аналитическое описание вогнутых и S-образных изотерм адсорбции воды полимерными адсорбентами проведено на основе модели, которая предполагает существование как ПАЦ, так и вторичных центров, которыми являются адсорбированные на ПАЦ молекулы воды. Вся изотерма адсорбции в интервале $p/p_s = 0 - 1.0$ может быть описана с помощью уравнения Дубинина–Серпинского (ДС-2):

$$h = \frac{a}{c \cdot (a_0 + a) \cdot (1 - ka)}$$

Здесь $h = p/p_s$; a_0 – число ПАЦ по ДС-2; c – постоянная, выражающая отношение скорости адсорбции к скорости десорбции; k – параметр, учитывающий уменьшение числа участвующих в адсорбции активных центров при увеличении заполнения объема адсорбционного пространства.

Сплошные линии на рис. 3 и 4 рассчитаны по уравнению ДС-2 и согласуются с экспериментальными данными. Параметры и величина адсорбции при $h = p/p_s = 1.0$ приведены в табл. 3. Количество ПАЦ, a_0 , рассчитано по уравнению ДС-2. Разница в значениях a_m и a_0 наблюдается для адсорбции воды на углеродных адсорбентах и связано с энергетической неоднородностью ПАЦ и различиями в интервалах определения этой величины этими методами.

Таблица 3. Параметры уравнения ДС-2 и предельная величина адсорбции при $p/p_s=1.0$ хитозана (образцы 1, 2, 3) и карбоксицеллюлозы

Образец	Примечание	a_0 , ммоль/г	c	k , г/ммоль	a_s , ммоль/г
1	Переосажден NaOH и высушен на воздухе	0.93	2.00	0.087	6.45
2	Переосажден NaOH и лиофильно высушен	3.70	1.13	0.0015	106.60

2, 100 °С	-//-	6.17	1.49	0.0043	332.090
3	Переосажден Na_2CO_3 и лиофильно высушен	2.22	1.30	0.0030	83.23
3, 100 °С	-//-	5.98	1.45	0.0010	332.090
КЦЖ	Окисленная в жидкой фазе	2.55	1.17	0.0120	19.60
КЦЖ, 100 °С	Окисленная в жидкой фазе, откачена при 100° С	0.63	1.36	0.0350	9.042
КЦГ	Окисленная в газовой фазе	8.84	1.21	0.0067	46.00
КЦГ, 100 °С	Окисленная в газовой фазе, откачена при 100 °С	2.38	1.47	0.012	31.77

Условия дегидратации сильно влияют на структуру полученных образцов хитозана. Степень кристалличности для лиофильно высушенных осажденных хитозанов увеличивается.

ИК-спектры образцов хитозана в зависимости от условий дегидратации также существенно различаются (рис. 5). По сравнению с воздушно-сухими образцами в спектрах лиофильно высушенных образцов пиковые интенсивности полос поглощения связей во всех группировках полимера возрастают, полосы поглощения валентных колебаний пиранозного кольца и водородной связи смещаются в низкочастотную область спектра. Вместо широкого бесструктурного поглощения четко проявляются полосы поглощения, характерные для основных группировок хитозана в кристаллическом состоянии. Таким образом, данные ИК-спектроскопии указывают на увеличение степени упорядоченности молекул хитозана в надмолекулярной структуре в результате лиофильной сушки по сравнению с сушкой на воздухе.

Можно полагать, что лиофильная сушка приводит к более значительной степени удаления сорбированной воды, по сравнению с воздушной, и результирующая надмолекулярная структура хитозана в большей степени определяется внутримолекулярными водородными связями. Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах, в совокупности, очевидно, являются следствием увеличения степени упорядоченности хитозана в результате лиофильной сушки по сравнению с сушкой на воздухе, что согласуется с данными РФА, а

также литературными данными. Это, видимо, связано с частичным сохранением структуры равновесно набухшего геля при лиофильной сушке.

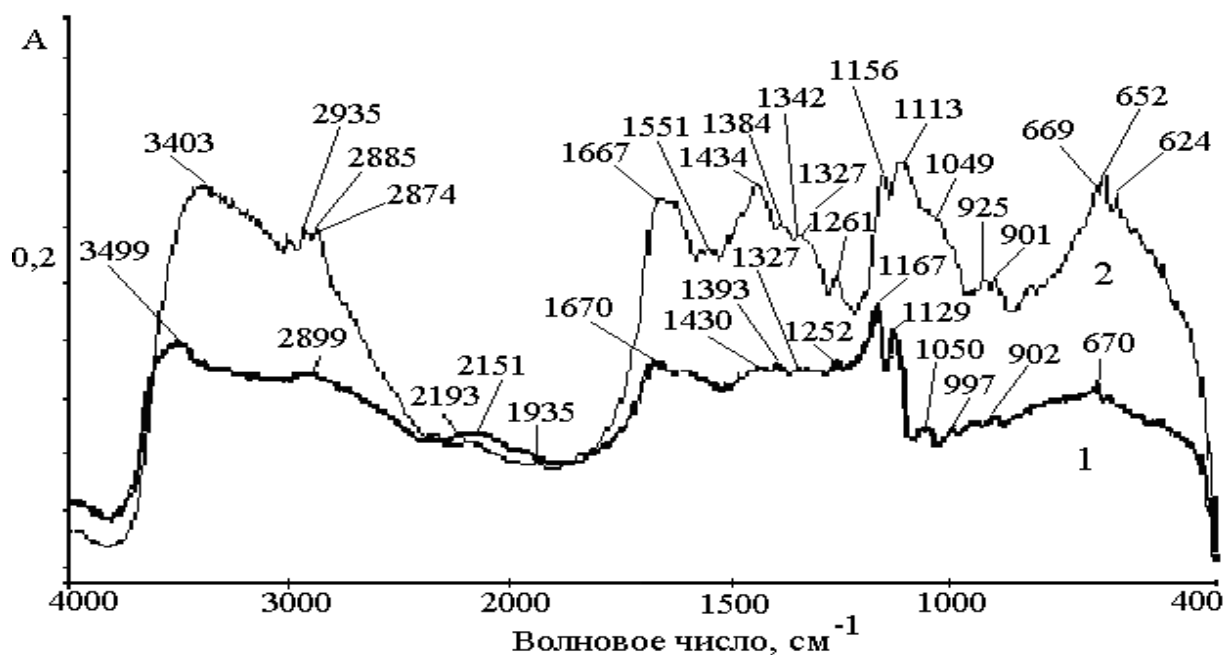


Рис. 5. ИК-спектры диффузного отражения высушенных образцов хитозана: 1 – образец 1; 2 – образец 2.

3.2 Адсорбция катионов металлов полисахаридами

Равновесную концентрацию катионов никеля в области Генри определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии, а в области более высоких концентраций – комплексометрическим титрованием ЭДТА. Равновесную концентрацию катионов меди и серебра определяли методом потенциометрического титрования с использованием ионоселективных электродов.

Окисленная целлюлоза. Двухступенчатое окисление целлюлозы приводит, во-первых, к появлению карбоксильных групп, способных активно взаимодействовать с катионами никеля, и во-вторых, к изменениям в надмолекулярной структуре полимерного адсорбента, что в конечном счете и приводит к увеличению константы Генри в 10 раз.

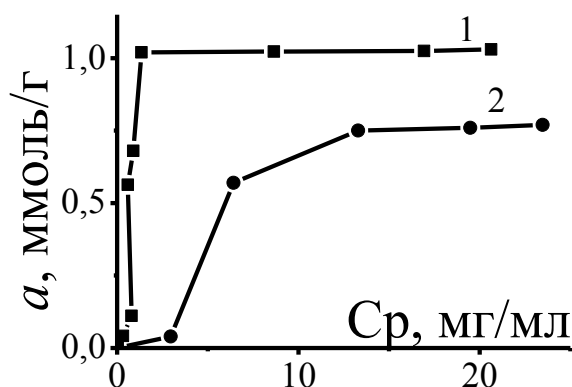


Рис. 6. Изотермы адсорбции катионов никеля образцами: 1 – КЦГ; 2 – КЦЖ.

На рис. 6 показаны изотермы адсорбции катионов никеля на образцах КЦ, измеренные в широком интервале концентраций. Видно, что образец КЦГ обладает большей адсорбционной активностью, чем КЦЖ, хотя оба образца имеют одинаковое количество карбоксильных групп. Однако после окисления образец КЦЖ частично

сохраняет надмолекулярную волокнистую структуру целлюлозы, тогда как КЦГ представляет собой белый тонкодисперсный порошок.

Табл. 4. Содержание карбоксильных (общих и уроновых) групп в образцах карбоксицеллюлозы и их максимальные адсорбционные емкости по катионам никеля.

Образец	Количество карбоксильных групп, ммоль/г	Из них уроновых групп, ммоль/г	Максимальная адсорбционная емкость, a_0 , ммоль/г
КЦГ	1.21	0.015	1.03
КЦЖ	1.12	0.012	0.77

Для карбоксицеллюлоз были определены количества уроновых и общее количество карбоксильных групп (табл. 4). Из данных таблицы следует, что адсорбция катионов никеля происходит в основном на карбоксильных группах.

Изотермы адсорбции катионов металлов полимерными адсорбентами на основе хитозана и целлюлозы были описаны в широком интервале заполнения уравнением Дубинина–Радускевича для жидкой фазы:

$$\ln\left(\frac{a}{a_0}\right) = -\left[\frac{RT \cdot \ln(C_s/C_{eq})}{E_{ef}}\right]^2$$

Здесь a – величина равновесной адсорбции, ммоль/г, при температуре T и равновесной концентрации C_{eq} , мг/мл; a_0 – величина предельной адсорбции, ммоль/г; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К), C_S – концентрация насыщенного раствора, мг/мл; E_{ef} – эффективная энергия адсорбции катионов никеля, кДж/моль.

Сравнительное исследование применимости моделей (Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха–Петерсона, Дубинина–Радускевича) для описания изотерм адсорбции путем определения параметров, характеризующих адсорбционный процесс, показало, что уравнение Дубинина–Радускевича (для жидкой фазы) лучше других описывает экспериментальные изотермы адсорбции. Так, для КЦГ энергия взаимодействия катион – активный центр значительно превышает энергию взаимодействия для КЦЖ. При этом КЦГ имеет более активные адсорбционные центры ($E_{ef} = 4.49$ кДж/моль), чем КЦЖ ($E_{ef} = 0.64$ кДж/моль).

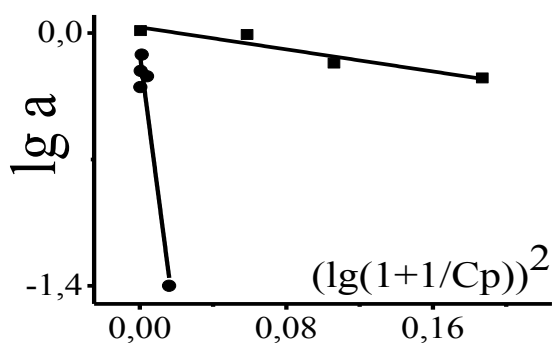


Рис. 7. Изотермы адсорбции катионов никеля образцами КЦ в координатах уравнения Дубинина–Радускевича: 1 – КЦГ; 2 – КЦЖ.

Хитозаны. Адсорбция катионов никеля, меди и серебра была исследована на исходных и модифицированных образцах хитозана. Сравнение изотерм показывает, что лиофильно высушенные хитозаны (образцы 2 и 3) имеют значительно большую адсорбционную емкость для всех исследованных катионов. Емкости по катионам лиофильно высушенных, но

по-разному осажденных образцов, отличаются.

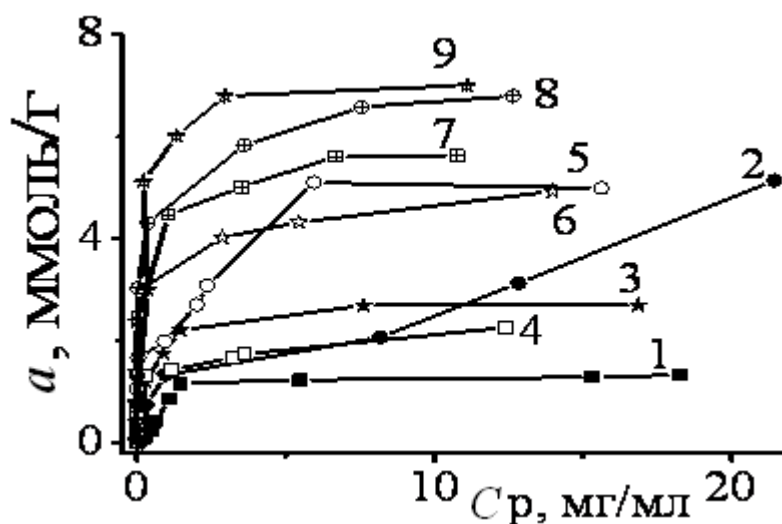


Рис. 8. Изотермы адсорбции катионов тяжелых металлов образцами хитозана: 1,2,3- изотермы адсорбции $\text{Ni}(2+)$ образцами 1,2,3; 4,5,6- изотерма адсорбции $\text{Cu}(2+)$ образцами 1,2,3; 7,8,9 - изотермы адсорбции $\text{Ag}(+)$ образцами 1,2,3.

Табл. 5. Параметры уравнения Дубинина–Радушкевича и молярное соотношение катион/ NH_2 образцов хитозана (количество аминогрупп хитозанов 1, 2 и 3 составляет 5.37 ммоль/г).

№	СК, %	Предельная сорбционная емкость, a_0 , ммоль/г			Эффективная энергия адсорбции, E_{ef} кДж/моль			Молярное соотношение катион/ NH_2		
		Ni	Cu	Ag	Ni	Cu	Ag	Ni/ NH_2	Cu/ NH_2	Ag/ NH_2
1	38.1	1.5	1.8	5.6	3.5	23.4	11.2	0.25	0.49	1.047
2	76.9	4.5	5.1	6.8	3.5	26.9	14.7	0.96	0.93	1.26
3	65.5	2.5	4.0	10.3	6.6	33.1	17.8	0.50	0.92	1.30

Изотермы адсорбции катионов металлов для хитозанов, также как и для окисленных целлюлоз, лучше всего описываются уравнением Дубинина–Радушкевича. Параметры приведены в табл. 5. Центры адсорбции катионов металлов для лиофильно высушенного хитозана имеют энергию, большую, чем для хитозана, высушенного обычным способом на воздухе. Величина адсорбции криогелем значительно выше, и количество катионов металлов на одну аминогруппу хитозана, т.е. эффективность, существенно больше (табл. 5). Катионы металлов при адсорбции могут взаимодействовать как с несколькими аминогруппами глюкопиранозных колец, принадлежащих одной полимерной цепи, так и нескольким соседним цепям. Поэтому взаимное рас-

положение цепей хитозана определяет характер взаимодействия хитозан–металл и фактически приводит к образованию энергетически отличающихся центров адсорбции катионов металлов, в зависимости от условий проведения сушки.

3.3 Исследование взаимодействия ионов переходных металлов с полисахаридами спектроскопическими методами.

Для определения структуры адсорбционных комплексов полимер–катион металла нами были применены спектральные методы: ИК-спектроскопия и абсорбционная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Были исследованы адсорбционные комплексы хитозанов с никелем, медью и серебром, а также комплексы окисленных целлюлоз с никелем в зависимости от количества адсорбированных катионов металлов. Примеры полученных спектров представлены на рис. 9 и 10.

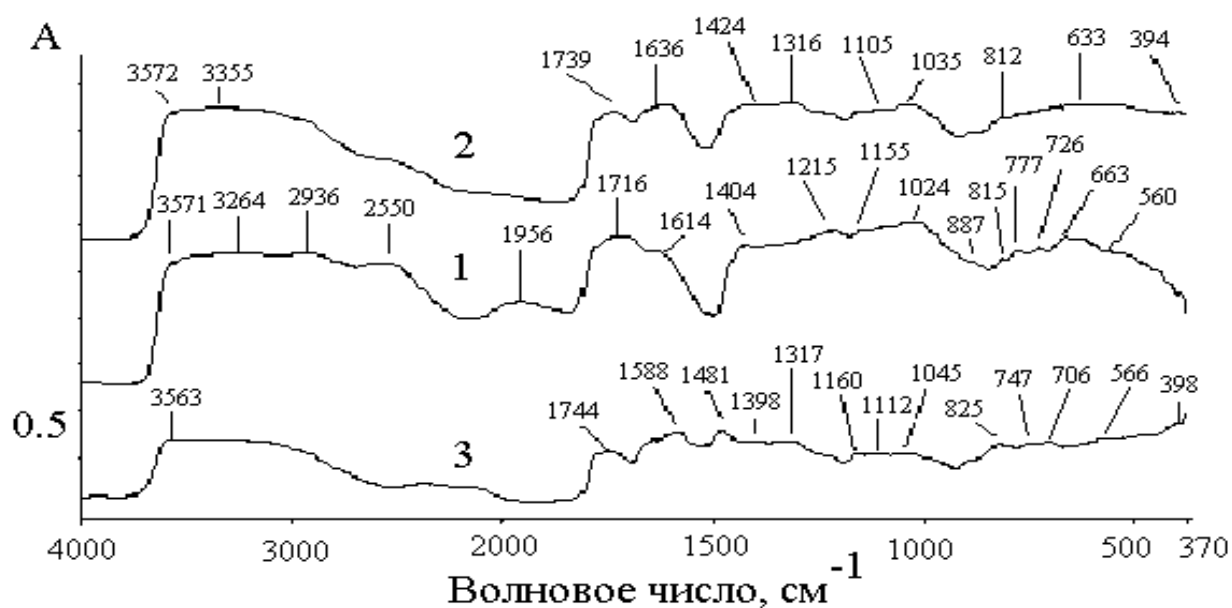
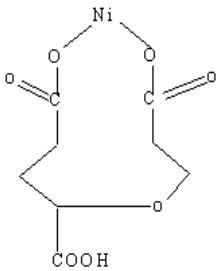
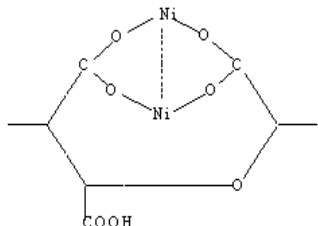


Рис. 9. ИК-спектры пропускания пленок: 1 – КЦГ; 2 – КЦГ с адсорбированным никелем; 3 – разностный спектр (2 – 1)

Показано, что при малых заполнениях двухвалентные катионы 3d металлов образуют комплексы различного типа с аминогруппами хитозана, принадлежащими одной или двум соседним полимерным цепям. То же самое можно сказать и о комплексах карбоксицеллюлозы с никелем – ионы никеля

образуют различные типы карбоксильных комплексов при малых и промежуточных степенях заполнения (табл. 6).

Табл. 6. Структуры, образующиеся при взаимодействии КЦ с ионами никеля.

$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} - \text{Ni}^{2+}$	$\text{R}-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \text{Ni}$
Моноденатная структура	Биденатная структура
	
Тип комплекса – мостиковый (смешанный «монодендат-мостик»).	Бидентный комплекс никеля

По мере увеличения количества введенных ионов происходит перестройка структуры «полимер-катион» (табл. 5). В предельных случаях максимальной концентрации ионов металлов результирующая структура зависит от обрабо-

тки хитозана и может быть описана как $-(\text{NH}_2)^--\text{Cu}^{2+}-(\text{NH}_2)^--$ и $\text{Ag}^+-(\text{NH}_2)^--$ с высушенными на воздухе хитозанами. Однако в этом случае ионы никеля связывают не все аминогруппы (табл. 5).

В случае лиофильной сушки никель и медь образуют комплексы с хитозаном в мольном соотношении Me/NH_2 , близком к единице. Это позволяет предположить образование гибридной полимерной структуры линейного типа $\text{Me}-\text{NH}_2\text{---Me}-\text{NH}_2$ между ионами металлов и аминогруппой одной и той же или соседних цепей хитозана, где может существовать дополнительная, компенсирующая заряд связь между ионами металла, или же заряд компенсирован анионами типа OH группы.

Подобная квазилинейная структура образуется и при насыщении ионами никеля окисленной целлюлозы. Об образовании связи между ионами металла мы судили по появлению полос поглощения в области d-d переходов (ближняя ИК-область), дополнительного поглощения в ультрафиолетовой области, а также по появлению полос поглощения в спектрах ИК и/или КР в низкочастотной области спектра. Кроме того, в случае большого насыщения хитозана медью ИК-спектрах появлялись новые узкие полосы поглощения в области валентных колебаний OH групп, что, по-видимому, указывает на вхождение

в структуру комплекса «хитозан-медь» компенсирующих заряд ионов гидроксила.

Таким образом, спектроскопические данные находятся в соответствии с моделью, предложенной исходя из результатов адсорбционных исследований.

В случае ионов серебра и лиофильно высушенного хитозана, по-видимому, на некоторых центрах адсорбции концентрируется не один, а несколько ионов (атомов) серебра, образуя кластер. Об этом свидетельствует молярное соотношение Ag/NH_2 , большее единицы (табл. 5). Подтверждением образования кластеров серебра в лиофильно высушенных хитозанах служат спектры в ультрафиолетовой и видимой областях, где наблюдается поглощение при 380 нм, характерное для малых кластеров серебра.

В результате лиофильной сушки макромолекулы хитозана ориентируются относительно друг друга таким образом, что адсорбция катионов переходных металлов достигает предельных максимально возможных значений, значительно превосходя величины, полученные для высушенных на воздухе хитозанов.



Рис. 10. ИК-спектры диффузного отражения хитозана: 1 – образец 2; 2 – образец 2 с адсорбированными ионами меди.

ВЫВОДЫ

1. Адсорбционными, спектральными и рентгеновскими методами исследована структура полимерных адсорбентов на основе хитозана и целлюлозы, и показано влияние структуры высокоэффективных набухающих адсорбентов на основе природных полисахаридов на их адсорбционные свойства по отношению к парам воды и катионам металлов (Cu, Ni, Ag).
2. Полученные результаты позволили предложить методы увеличения адсорбционной ёмкости и эффективности адсорбции для хитозана и окисленной целлюлозы.
3. Показано, что условия дегидратации и осаждения хитозана оказывают значительное влияние на его структуру и, соответственно, на адсорбционные свойства. Лиофильная сушка приводит к значительному увеличению адсорбционной ёмкости хитозана как по адсорбции паров воды, так и катионов металлов из водного раствора. Аминогруппы, являющиеся основными активными центрами хитозанов, адсорбируют катионы металлов с высокой эффективностью, достигающей, например, для Cu(2+) почти один катион на аминогруппу.
4. Показано, что адсорбционная ёмкость окисленных целлюлоз зависит от условий проведения процесса двухстадийного селективного окисления спиртовых групп. Адсорбция катионов металлов из водного раствора окисленными целлюлозами количественно происходит на карбоксильных группах.
5. Измеренные на полученных образцах хитозана и окисленной целлюлозы изотермы адсорбции воды впервые описаны с использованием двухступенчатой модели локализованной адсорбции в широком интервале заполнений. Изотермы адсорбции катионов металлов в широком интервале концентраций описаны уравнением Дубинина–Радushкевича для жидкофазной адсорбции.
6. Сочетание спектроскопических и адсорбционных исследований дало возможность предложить механизмы адсорбции катионов металлов хитозанами и окисленными целлюлозами. Показана зависимость структуры адсорбционных комплексов полимер–металл от их состава.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. *Соловцова О.В., Гранкина Т.Ю., Красильникова О.К., Серебрякова Н.В., Шинкарев С.М., Волощук А.М.* Влияние условий дегидратации полимерных адсорбентов на основе хитозана на адсорбцию катионов никеля. // Колл. ж. 2008. Т 70. №3. стр. 376-383.
2. *Соловцова О.В., Гранкина Т.Ю., Красильникова О.К., Серебрякова Н.В., Шинкарев С.М.* Механизм адсорбции катионов меди лиофильно высушенными хитозанами. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 1. 39-45.
3. *Красильникова О.К., Андреева М.А., Волощук А.М., Хорькова (Соловцова) О.В.* Исследование окисленной целлюлозы методом ИК – спектроскопии. // IX Всерос. симпозиума «Современные проблемы организации пористых структур и адсорбционного разделения веществ». 2004. стр.81.
4. *Хорькова (Соловцова) О.В., Красильникова О.К., Серебрякова Н.В., Волощук А.М.* Сорбция катионов никеля сорбентами на основе производных целлюлозы. // Сб. ст. XII Всерос. Конф. «Структура и динамика молекулярных систем». Йошкар-Ола. 2005. с.284-287
5. *Хорькова (Соловцова) О.В., Ежова Е.А., Красильникова О.К., Шинкарев С.М., Волощук А.М.* Влияние надмолекулярной структуры хитозана на адсорбцию катионов никеля. // XII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». Йошкар-Ола. 2005. с. 232.
6. *Хорькова (Соловцова) О.В., Красильникова О.К., Серебрякова Н.В., Волощук А.М.* Сорбция катионов никеля сорбентами на основе производных целлюлозы. // XII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». Йошкар-Ола. 2005 г. с. 233.
7. *Соловцова О.В., Красильникова О.К., Шинкарев С.М., Серебрякова Н.В., Волощук А.М.* Адсорбция катионов никеля и меди на хитозане. // XIII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». 2006. Йошкар-Ола. с. 229.

8. Соловцова О.В., Гранкина Т.Ю., Красильникова О.К., Серебрякова Н.В., Шинкарев С.М., Волощук А.М. Адсорбция катионов тяжелых металлов на образцах хитозана. // X Международная конф. «Теоретические проблемы химии поверхности адсорбции и хроматографии». Москва. 2006 г. с.201-205.

9. Серебрякова Н.В., Соловцова О.В., Красильникова О.К., Гранкина Т.Ю. Исследование механизма взаимодействия никеля (II) с адсорбентами на основе окисленной целлюлозы методами оптической спектроскопии. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 2007. Т. 2. 664 с.

10. Соловцова О.В., Гранкина Т.Ю., Красильникова О.К., Серебрякова Н.В., Шинкарев С.М., Волощук А.М. Адсорбция катионов меди криогелями хитозана. // XI Всерос. симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Москва. 2007 г. С. 130.

11. Соловцова О.В., Гранкина Т.Ю., Красильникова О.К., Серебрякова Н.В., Шинкарев С.М. Адсорбция катионов никеля полисахаридами. // Всерос. семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции». Иваново. Плес 2007 г. стр.21.

12. Соловцова О.В., Гранкина Т.Ю., Красильникова О.К., Серебрякова Н.В., Шинкарев С.М. Адсорбция ионов тяжелых металлов полимерными адсорбентами на основе полисахаридов. // III Международная конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. Москва. 2008 г. с. 39.

13. Соловцова О.В., Гранкина Т.Ю., Серебрякова Н.В., Шинкарев С.М., Красильникова О.К. Адсорбция ионов серебра адсорбентами на основе природного полисахарида хитозана. // XII Всерос. симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Москва. 2008 г. с.159.

14. Solovtsova O.V., Grankina T.Y., Serebryakova N.V., Shinkarev S.M., Krasilnikova O.K. The effect of supramolecular porous structure of natural polysaccharide adsorbents on adsorption of Ni(II) cations. // Всеукр. конф. «Химия, физика и технология поверхности наноматериалов» Киев. 2008. С. 241.

15. *Khozina E.V., Solovtsova O.V., Andreeva M.A., Shinkarev S.M., Krasilnikova O.K.* The effect of physicochemical treatment on the structure of adsorbents based on natural polysaccharides studied by nmr relaxation experiment. // Всеукр. конф. «Химия, физика и технология поверхности наноматериалов». Киев. 2008. С. 243.
16. *Solovtsova O.V., Grankina T.Y., Serebryakova N.V., Krasilnikova O.K., Khozina E.V., Shinkarev S.M.* Formation of the porous structure of non-rigid polymer adsorbent based on chitosan due to various methods of dehydration. // 6th International Mesotstructured Materials Symposium. Namur. Belgium. 2008. P. 158.
17. *Соловцова О.В., Гранкина Т.Ю., Красильникова О.К., Серебрякова Н.В., Шинкарев С.М.* Очистка стоков от Ni(II) адсорбентами с различной надмолекулярной структурой на основе природных полимеров. // Международная конф. «Нестационарные, энерго- и ресурсосберегающие процессы и оборудование в химической и нано- и биотехнологии». Москва. 2008. с. 115.
18. *Соловцова О.В., Гранкина Т.Ю., Красильникова О.К., Серебрякова Н.В., Шинкарев С.М.* Влияние сублимационной сушки на адсорбционные свойства. // IX Межд. конф. "Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана". Ставрополь. 2008. С.264.