

β-ЦИКЛОДЕКСТРИНСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Д.Ю. Ляшенко

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев, e-mail: isc412@ukr.net*

Реакцией сополимеризации синтезирован нерастворимый в воде сшитый β-циклодекстринсодержащий полимер. Полимер не разрушается при длительном контакте со слабокислыми растворами, обладает сродством по отношению к бензойной кислоте и хорошими кинетическими параметрами сорбции. Сорбционные результаты проанализированы в рамках кинетической модели Лагергрена для процессов псевдопервого и псевдовторого порядка, а также моделей равновесной адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Показано, что взаимодействие бензойной кислоты с β-циклодекстринсодержащим полимером описывается моделью Лагергрена для процессов псевдовторого порядка ($R^2 = 0,999$). Активными центрами синтезированного материала выступают молекулы β-циклодекстрина и уретановые фрагменты, образующие водородные связи между атомами кислорода карбоксильной группы молекулы бензойной кислоты и атомами водорода вторичной аминогруппы связующего агента.

Введение

β-Циклодекстрин (β-CD) – циклический олигосахарид, состоящий из связанных между собой α-(1→4)-связями глюкопиранозных циклов. На верхнем (широком) крае тора молекулы β-циклодекстрина размещаются 14 вторичных спиртовых, а на нижнем (узком) крае – 7 первичных гидроксильных групп соответственно. Такая структура молекулы обладает способностью образовывать комплексы включения по типу “хозяин – гость” с различными органическими молекулами, в частности с ароматическими соединениями бензольного ряда [1–3]. При формировании соединений включения “хозяин – гость” происходит капсулирование молекул во внутренней полости “хозяина” благодаря подходящим геометрическим размерам “хозяина” и “гостя” [4]. Как правило, циклодекстрины водорастворимы, поэтому их химически закрепляют на неорганических носителях [5–8], а также полимерах [9, 10]. Другой подход заключается во взаимодействии циклодекстринов с сшивающими агентами, например диизоцианатами, в результате чего получают нерастворимые в воде циклодекстринсодержащие сшитые полимеры [11–15]. Эти полимеры находят применение в качестве сенсоров, мембран [16–19], а также сорбентов тяжелых металлов. Создание таких полимерных материалов может представлять практический интерес и способствовать решению актуальной в настоящее время проблемы анализа и удаления, загрязненных органическими, промышленными и бытовыми стоками водных ресурсов [20, 21].

К числу наиболее распространенных веществ, загрязняющих экосистему природных вод, принадлежат органические кислоты. Одна из органических кислот – бензойная (ВА) – в небольших количествах нетоксична и образуется в результате жизнедеятельности различных водных микроорганизмов. Основным источником поступления больших количеств бензойной кислоты в водоемы являются стоки промышленных предприятий, так как бензойная кислота и различные ее производные широко используются при консервировании пищевых продуктов, в парфюмерной промышленности, а также при синтезе красителей. Бензойная кислота хорошо

растворима в воде, и ее содержание определяется концентрацией сбрасываемых сточных вод и скоростью биохимического окисления. Неблагоприятное действие ВА связано с изменением кислородного режима и pH воды. Предельно допустимая концентрация бензойной кислоты 0,6 мг/дм³ [22–24].

В настоящей работе приведены результаты синтеза β -CD-полимера с помощью реакции сополимеризации и изучения сорбционной способности синтезированного материала к бензойной кислоте.

Экспериментальная часть

β -Циклодекстрин (Асгос Organics, Бельгия, содержание основного вещества не менее 99%) перед использованием прогревали в сушильном шкафу при 100 °С в течение 2 ч. Сшивающий агент – гексаметилендиизоцианат (HMDI) (Merck, Германия, содержание основного вещества 99,8%) использовали без дополнительной очистки. Растворители: диметилформамид (DMF) (Китай, “ч.д.а.”, содержание основного вещества 99,98%) и ацетон (Реахим, Россия, “ч.д.а.”, содержание основного вещества 99,85%) предварительно выдерживали над молекулярными ситами марки NaA (Merck, Германия) и использовали без дополнительной очистки. Для сорбционных исследований бензойную кислоту (Реахим”, Россия, “ч.д.а.”, М.м. = 122,1, T_{пл.} = 395° С) также применяли без предварительной очистки.

Инфракрасные спектры регистрировали на однолучевом ИК спектрофотометре с Фурье-преобразованием Thermo Nicolet NEXUS в интервале частот 4000–500 см⁻¹. Для записи ИК спектров β -циклодекстринсодержащий полимер (β -CD-полимер) прессовали (давление 10⁸ Па, пластинки массой ~15 мг) со свежепрокаленным при 300 °С в течение 4 ч бромидом калия при соотношении полимер : KBr = 1 : 10.

УФ спектры поглощения исходного и равновесных растворов бензойной кислоты записывали на спектрофотометре Specord M-40 в интервале длин волн λ 200–320 нм в кварцевых кюветах ($l = 0,1$ см).

Методика синтеза β -циклодекстринсодержащего полимера. Для получения β -CD-полимера за основу были взяты методики, описанные в [12–15]. В трехгорлый реактор, снабженный мешалкой и обратным холодильником, приливали 15 мл сухого DMF, добавляли 2 г β -циклодекстрина и перемешивали до полного растворения. Затем, не прекращая перемешивание, по каплям добавляли 2,85 мл HMDI в 5 мл DMF в течение 15 мин. После этого реактор помещали на водяную баню (70 °С, 3 ч). Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, осаждали ацетоном и переносили на фильтр. Образовавшийся гелеобразный осадок промывали (25 мл x 3) ацетоном, этиловым спиртом (50 мл x 2) и сушили на воздухе.

Методика изучения кинетики взаимодействия бензойной кислоты с β -CD-полимером. В плоскодонные колбы со шлифом на 50 мл помещали 0,025 г β -CD-полимера и прибавляли раствор, содержащий в 10 мл дистиллированной воды 0,034 ммоль бензойной кислоты, и выдерживали при периодическом встряхивании при 18 °С от 1 до 120 ч. Фильтрованием отделяли твердую фазу, а равновесные растворы исследовали с помощью УФ спектроскопии. Содержание ВА в равновесных растворах определяли по полосе поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода бензола $\lambda_{\text{макс.}} = 273$ нм. Содержание сорбированной бензойной кислоты рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(C_0 - C_t)V}{m},$$

где a – величина сорбции бензойной кислоты, $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$; C_o и C_t – содержание бензойной кислоты в растворе до и после контакта с полимером, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$; V – объем раствора бензойной кислоты, л; m – навеска полимера, г.

Методика исследования равновесной сорбции бензойной кислоты на поверхности β -CD-полимера. В плоскодонные колбы на 50 мл помещали навески β -CD-полимера (~0,025 г). В мерной колбе на 100 мл в дистиллированной воде растворяли избыток бензойной кислоты по отношению к расчетному содержанию β -CD центров в навеске полимера. Из полученного базового раствора готовили растворы кислоты объемом 20 мл с концентрацией $3,3 \cdot 10^{-4} - 3,3 \cdot 10^{-3}$ М и заливали навески β -CD-полимера (10 мл). Затем суспензии выдерживали при периодическом встряхивании до установления равновесия при 21 °С в течение 20 ч, фильтрованием отделяли твердую фазу от равновесных растворов, а фильтраты анализировали спектрофотометрически.

Исходные и равновесные концентрации бензойной кислоты рассчитывали по формулам:

$$\begin{aligned}\varepsilon^\lambda &= D^\lambda / C \cdot l, \\ C &= D^\lambda / \varepsilon^\lambda \cdot l\end{aligned}$$

где C – концентрация исходных (или равновесных) растворов, моль/л, l – толщина поглощающего слоя анализируемого раствора, см, ε^λ – коэффициент экстинкции растворов, л/моль·см, D^λ – оптическая плотность растворов.

Константы скорости адсорбции бензойной кислоты рассчитывали, используя кинетическую модель Лагергрена [25] для процессов псевдопервого порядка:

$$\ln(a_{eq} - a_t) = \ln a_{eq} - k_1 t,$$

где a_t и a_{eq} – адсорбция, (мг/г) в момент времени t (мин) и при равновесии соответственно; k_1 – константа скорости адсорбции псевдопервого порядка, мин^{-1} .

Для псевдovторого порядка уравнение выглядит следующими образом:

$$t / a_t = 1 / (k_2 \cdot a_{eq}^2) + t / a_{eq},$$

где k_2 – константа скорости адсорбции псевдovторого порядка, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены ИК спектры гексаметилендиизоцианата, β -циклодекстрина и продукта их взаимодействия. В ИК спектре HMDI (рис. 1, кр. 1) присутствует интенсивная полоса поглощения с максимумом при 2270 см^{-1} , которая относится к асимметричным валентным колебаниям изоцианатных групп $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ [26]. Полосы поглощения с максимумами при 3070 и 2995 см^{-1} принадлежат асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в метиленовых группах изоцианата, а полоса поглощения с максимумом при 1770 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $-\text{C}=\text{O}$ в HMDI.

В ИК спектре β -CD (рис. 1, кр. 2) присутствует широкая интенсивная полоса поглощения в области $3500-3000 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3380 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям первичных ($\text{C}-6-\text{OH}$ с межмолекулярной водородной связью) и вторичных (внутримолекулярная водородная связь $\text{C}-2-\text{OH}$ групп одного глюкопиранозного кольца с $\text{C}-3-\text{OH}$ группой соседнего звена) гидроксильных групп, а также полоса поглощения с максимумом при 2930 см^{-1} , принадлежащая валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$. В области $1400-1000 \text{ см}^{-1}$ имеются полосы поглощения

валентных колебаний связей С–О и С–С и деформационных колебаний связей С–Н первичных и вторичных спиртовых групп β -CD (1330 и 1370 см^{-1} соответственно).

В инфракрасном спектре продукта взаимодействия β -CD с HMDI (рис. 1, кр. 3) присутствует полоса поглощения в области 3600-3000 см^{-1} . Эта полоса с максимумом при 3350 см^{-1} может принадлежать валентным колебаниям связей О–Н в первичных и вторичных гидроксильных группах β -CD [27]. Интенсивные полосы поглощения с максимумами при 2935 и 2860 см^{-1} характеризуют асимметричные и симметричные валентные колебания связей С–Н в метиленовых группах связующего агента, а слабые полосы поглощения при 1365, 1335 см^{-1} – деформационные колебания связей С–Н в CH_2OH и CHOH группах β -CD [27]. Присутствие полос поглощения при 1707 ($\nu\text{C=O}$) и 1540 см^{-1} ($\delta\text{N-H}$) свидетельствует о том, что полученный β -CD-полимер шшит поперечными связями с использованием фрагментов молекулы HMDI [15]. Полоса поглощения с максимумом при 2270 см^{-1} , которая относится к асимметричным валентным колебаниям изоцианатных групп $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, в ИК спектре полученного полимера отсутствует.

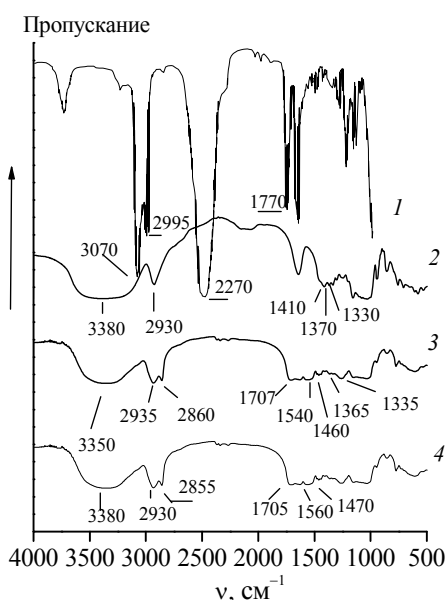


Рис. 1. ИК спектры гексаметилендиизоцианата (1) [26], β -циклодекстрина (2) и β -CD-полимера до (3) и после контакта с водным раствором ($\text{pH} = 5,8$) в течение суток.

На этом основании можно предложить следующую схему образования β -CD-полимера по первичным спиртовым группам β -CD:

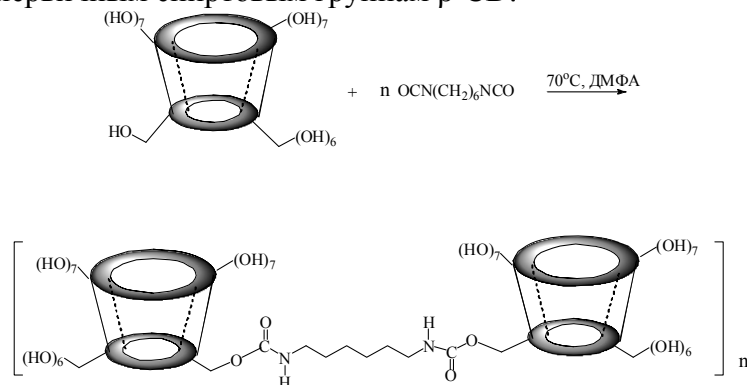


Схема 1. Образование звена β -CD-полимера с участием одной первичной группы β -CD.

Представленная схема образования сшитого полимера не учитывает участия вторичных спиртовых групп β -циклодекстрина, в отличие от некоторых литературных данных, в которых не исключается их участие в процессе полимеризации [14]. Считается, что первичные спиртовые группы β -CD обладают более высокой реакционной способностью [6] и образование полимера происходит только с их участием [12, 13].

Гидролитическая устойчивость β -CD-полимера. Полученный β -CD-полимер не растворяется при обработке горячей водой (50 °С, 50 мл x 5), а также в органических растворителях (толуоле, пиридине, ацетоне, *n*-гексане, диметилформамиде), что косвенно подтверждает протекание процесса сшивки [13]. Кроме того, гидролитическую устойчивость β -CD-полимера изучали путем сравнения ИК спектров до и после контакта с водным раствором (рН 5,8) при комнатной температуре в течение суток. После контакта с водным раствором полимер отфильтровывали, сушили на воздухе и записывали ИК спектр. Из рис. 1, кр.4 видно, что в слабодиссоциированных растворах β -CD-полимер не разрушается: в инфракрасном спектре присутствуют характерные полосы поглощения β -CD (3350 см^{-1} и ряд полос в области 1400–1000 см^{-1}), а также полосы поглощения связей С=О и N–H связующего агента – 1707, 1540 см^{-1} соответственно.

Структура синтезированного сшитого β -CD-полимера объемна и состоит из трехмерной сетки, в полости которой могут входить молекулы органических веществ подходящего размера.

В настоящей работе исследована сорбционная способность β -CD-полимера по отношению к бензойной кислоте. На рис. 2 представлена кинетическая кривая сорбции бензойной кислоты на β -CD-полимере. Видно, что сорбционное равновесие достигается за 5 ч контакта с бензойной кислотой.

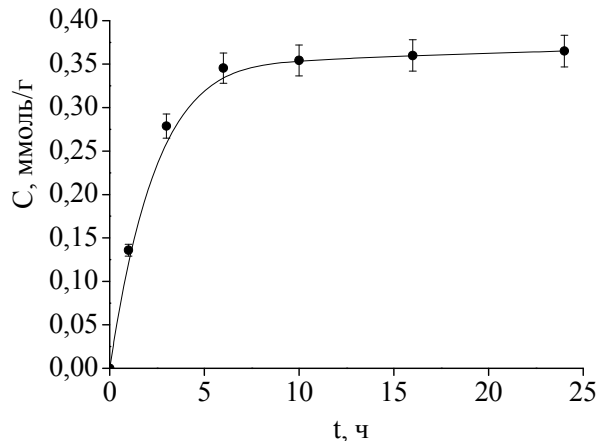


Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции бензойной кислоты β -CD-полимером.

Для анализа кинетической кривой была использована модель Лагергрена для процессов псевдопервого и псевдовторого порядка (табл. 1, рис. 2). Из рис. 3, а видно, что кинетическая кривая сорбции ВА не линеаризируется в координатах модели Лагергрена для процессов псевдопервого порядка и, следовательно, не подходит для описания кинетики сорбции бензойной кислоты полимером. Кинетическая кривая хорошо спрямляется в координатах уравнения псевдовторого порядка ($R^2 = 0,999$, рис. 3, б). Псевдовторой порядок кинетической кривой соответствует сорбции ВА на разных по своей природе центрах в β -CD-полимере и с неодинаковыми скоростями этого процесса.

Таблица 1. Константы скорости k сорбции ВА β -CD-полимером, рассчитанные в рамках кинетической модели Лагергрена* для процессов псевдопервого и псевдвторого порядка

| Сорбент | Процесс псевдопервого порядка | | Процесс псевдвторого порядка | |
|---------------------|-------------------------------|-------|---|-------|
| | k_1 , мин ⁻¹ | R^2 | k_2 , г · мг ⁻¹ · мин ⁻¹ | R^2 |
| β -CD-полимер | 0,002 | 0,976 | 0,108 | 0,999 |

* a_t и a_{eq} – сорбция в момент времени t и при равновесии соответственно, мг·г⁻¹; k_1 и k_2 – константы скорости сорбции псевдопервого и псевдвторого порядка

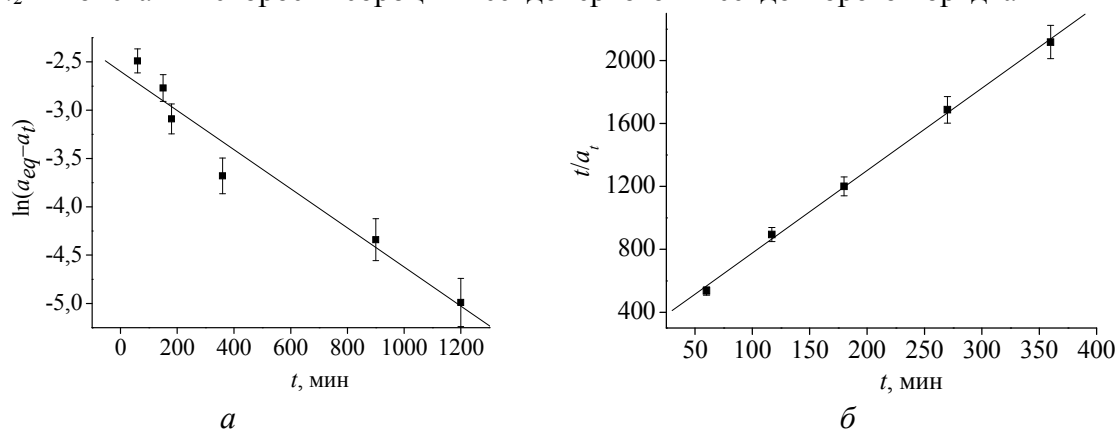


Рис. 3. Кинетическая кривая сорбции бензойной кислоты β -CD-полимером в координатах уравнения Лагергрена для процессов псевдопервого (а) и псевдвторого (б) порядка.

Экспериментальная изотерма сорбции бензойной кислоты β -CD-полимером представлена на рис. 4. Как видно из изотермы, максимальная емкость β -CD-полимера по отношению к бензойной кислоте достаточно высока. Поэтому можно предположить, что плотность сшивки в синтезированном материале позволяет молекулам ВА получить доступ к уретановым фрагментам внутри сетки β -CD-полимера. Следовательно, кроме внутренних полостей молекул β -CD, дополнительный вклад в сорбцию бензойной кислоты вносят и другие центры. Этими центрами могут быть атомы кислорода карбонильных и водорода вторичных аминогрупп уретановых фрагментов связующего агента.

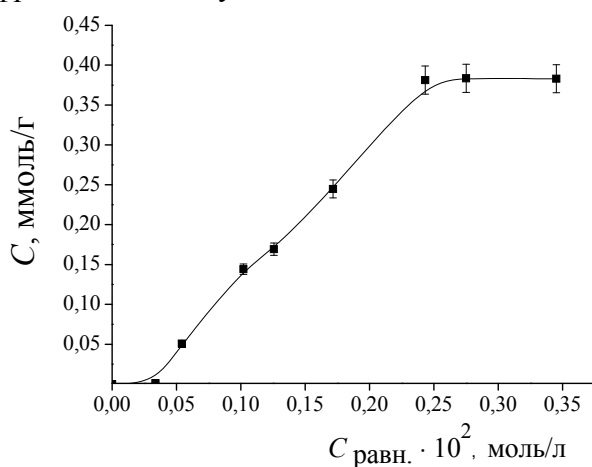


Рис. 4. Изотерма сорбции бензойной кислоты при pH = 5,2 на β -CD-полимере.

Экспериментальная изотерма равновесной сорбции была проанализирована в рамках моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха (табл. 2, рис. 5, а и б). Экспериментальные точки не ложатся на одну линию для модели равновесной

адсорбции Ленгмюра, а коэффициент корреляции крайне низкий, что свидетельствует о ее непригодности для описания сорбции ВА β -CD-полимером (табл. 2, рис. 5, а). При применении математической модели Фрейндлиха для равновесной адсорбции на гетерогенной поверхности коэффициент корреляции значительно выше (табл. 2, рис. 5, б). По-видимому, сорбционные процессы в β -CD-полимере происходят с участием различных адсорбционных центров, а взаимодействие полимера с бензойной кислотой приводит к формированию комплексов включения и образованию водородных связей. Следовательно, модель Фрейндлиха более пригодна для описания процесса адсорбции в β -CD-полимере и не противоречит литературным данным о характере взаимодействия сшитых β -циклодекстринсодержащих полимеров с некоторыми ароматическими молекулами [28].

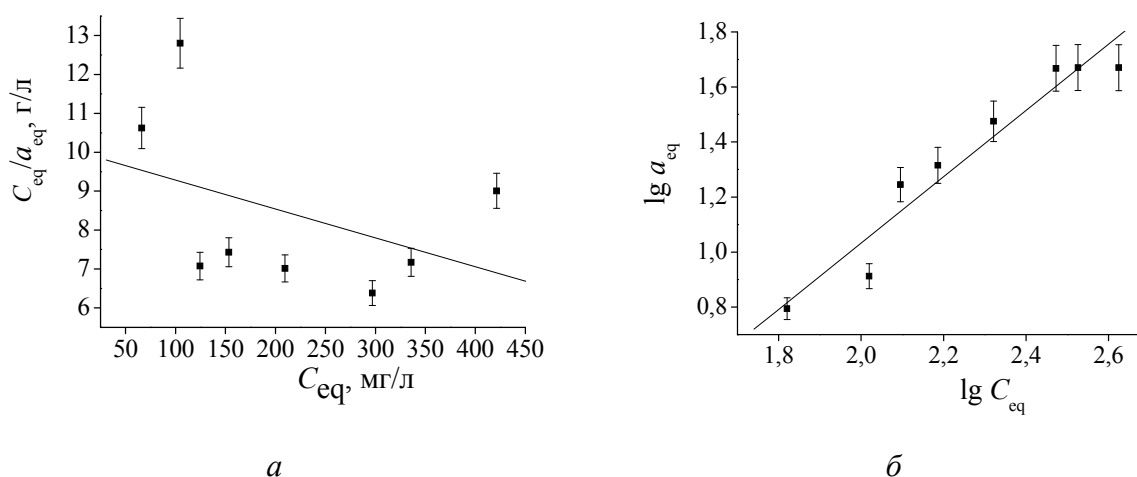


Рис. 5. Изотерма сорбции ВА на β -CD-полимере в координатах уравнений Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б).

Таблица 2. Параметры сорбции ВА в координатах уравнения Фрейндлиха для β -CD-полимера

| Соединение | Изотерма Ленгмюра* | | | Изотерма Фрейндлиха** | | |
|---------------------|--------------------|---------|-------|-----------------------|------|-------|
| | a_m | K_L | R^2 | K_F | n | R^2 |
| β -CD-полимер | 134 | 0,00074 | 0,42 | 24 | 1,21 | 0,97 |

* a_{eq} – равновесная адсорбция, мг·г⁻¹; K_L – константа Ленгмюра, характеризующая энергию адсорбции, л·мг⁻¹; C_{eq} – равновесная концентрация адсорбтива, мг·л⁻¹; a_m – емкость адсорбционного монослоя, мг·г⁻¹.

** a_{eq} – равновесная адсорбция, мг·г⁻¹; K_F – константа Фрейндлиха, адсорбционная емкость, мг·г⁻¹; $1/n$ – константа Фрейндлиха, характеризующая интенсивность адсорбции; C_{eq} – равновесная концентрация адсорбтива в растворе, мг·л⁻¹.

К дополнительным активным центрам, которые могут принимать участие в сорбции ВА, кроме внутренних полостей молекул β -циклодекстрина, следует отнести атомы кислорода карбонильной и водорода вторичных аминогрупп уретановых фрагментов НМДИ, способных к образованию водородных связей. Такие связи в β -CD-полимере могут образовать оба атома кислорода карбоксильной группы ВА и водорода вторичных аминогрупп связующего агента, а также атомы водорода карбоксильной группы бензойной кислоты и кислорода уретановых фрагментов НМДИ.

Это можно подтвердить или опровергнуть, проанализировав ИК спектр, полученный в результате взаимодействия β -CD-полимера и бензойной кислоты.

В ИК спектре ВА регистрируются полосы поглощения валентных колебаний связей С-Н ароматического кольца (3068 см^{-1}), С=О карбонильной группы (1708 см^{-1}) и С=С бензольного кольца ($1600, 1582, 1497\text{ см}^{-1}$) (рис. 6, кр 1) [29]. В ИК спектре β -CD-полимера после сорбции бензойной кислоты полосы валентных колебаний карбонильной группы полимера и кислоты регистрируются в одной области (рис. 6, кр.3). Проявляется полоса поглощения связи С=О карбонильной группы (1700 см^{-1}), причем ее положение не изменяется, а интенсивность немного возрастает. Полоса поглощения связи С=С ароматического кольца ВА (1497 см^{-1}) не проявляется. Это является доказательством взаимодействия молекул бензойной кислоты с молекулами β -CD в β -CD-полимере при вхождении ее в полость.

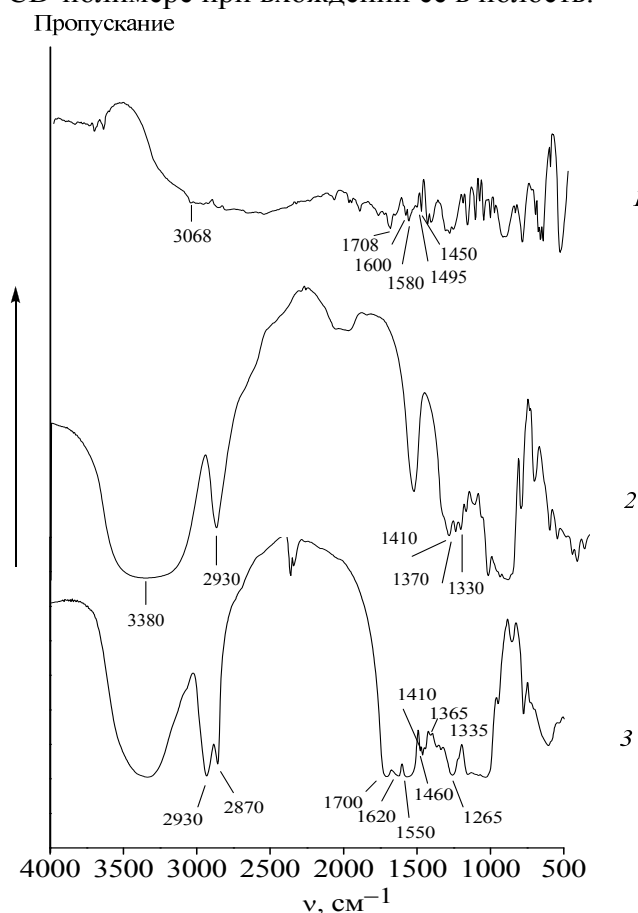


Рис. 6. ИК спектр бензойной кислоты (1), β -CD-полимера до (2) и после взаимодействия с бензойной кислотой (3).

Смещение полосы поглощения 1540 см^{-1} ($\delta\text{N-H}$) полимера в низкочастотную область спектра (полоса поглощения слабой интенсивности с максимумом при 1400 см^{-1}) может быть следствием образования водородных связей между атомами кислорода карбонильной группы ВА и атомов водорода вторичной аминогруппы связующего агента. На этом основании можно предложить следующую схему взаимодействия β -CD-полимера с бензойной кислотой:

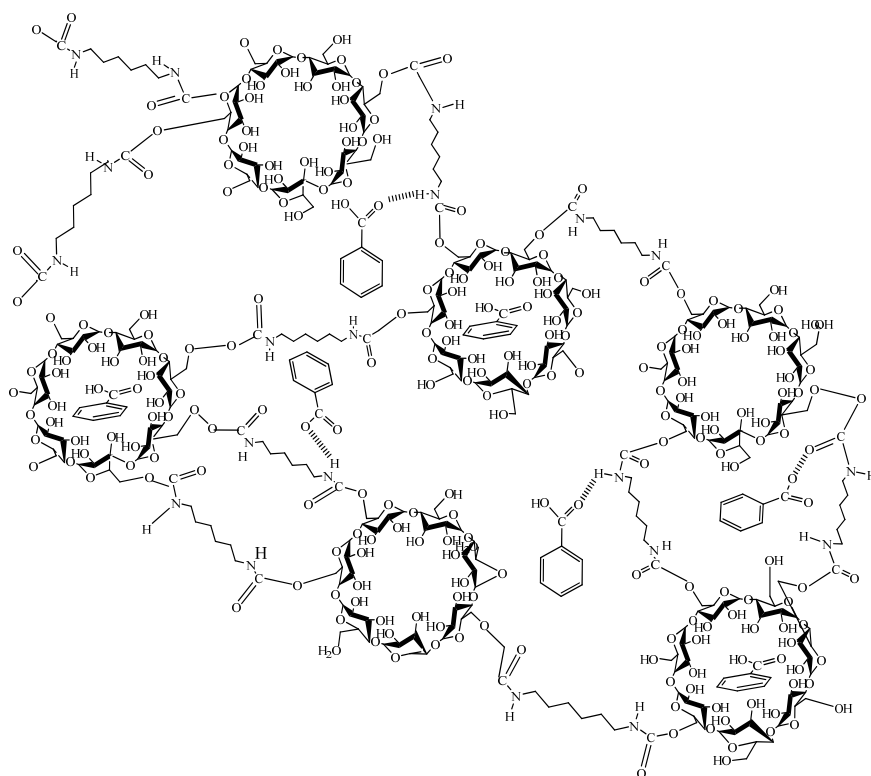


Схема 2. Взаимодействие бензойной кислоты с β -CD-полимером.

Выводы

Синтезирован нерастворимый и ненабухающий в воде β -циклодекстрин-содержащий полимер.

На полученном полимерном материале изучена сорбция бензойной кислоты из слабокислых растворов в зависимости от длительности контакта и равновесной концентрации. Показано, что сорбционные процессы при взаимодействии бензойной кислоты с β -CD-полимером описываются кинетической моделью Лагергрена псевдоторого порядка.

Полученные результаты проанализированы с помощью моделей равновесной адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Показано, что для описания сорбционных процессов в β -CD-полимере более пригодна математическая модель Фрейндлиха для равновесной адсорбции на гетерогенной поверхности.

Показано, что кроме внутренних полостей молекул β -циклодекстрина, участие в сорбции ВА принимают атомы кислорода карбонильной и водорода вторичных аминогрупп уретановых фрагментов HMDI с образованием водородных связей.

Литература

1. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // Chem. Rev. – 1998. – V. 98, N 5. – P. 1743–1753.
2. Hedges A.R. Industrial applications of cyclodextrins // Chem. Rev. – 1998. – V. 98, N 5. – P. 2035–2044.
3. Uekama K., Hirayama F., Irie T. Cyclodextrin drug carrier systems // Chem. Rev. – 1998. – V. 98, N 5. – P. 2045–2076.
4. Lehn J.M. Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives. – Weinheim-New York-Basel-Cambridge-Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft, 1995. – 271 p.
5. Belyakova L. A., Kazdobin K.A., Belyakov V.N., Ryabov S.V., Danil de Namor A.F. Synthesis and properties of supramolecular systems based on silica // J.Colloid Interface Sci. – 2005. – V. 283. – P.488–494.

6. Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю., Варварин А.М., Рябов С.В, Керча Ю.Ю., Дэнил де Намор. Особенности взаимодействия кремнезема с тозил- β -циклодекстринами // Укр.хим.журнал. – 2005. – Т. 71, №8. – С. 86–92.
7. Belyakova L.A., Varvarin A.M., Lyashenko D.Yu., Khora O.V. Designing Adsorption Centres for Biological Active Molecules on a Silica Surface // Ads. Sci. Technol. – 2005. – V. 23, N. 9. – P. 703–719.
8. Mbuli B.S., Malefetse T.J., Mamba B.B., Krause R.W. Towards the synthesis of cyclodextrins modified with silicon (Si) and titanium (Ti) based compounds for the removal and degradation of organic contaminants in water // University of Johannesburg, Department of Chemical Technology, P. O. Box 17011, DOORNFONTEIN, 2028, RSA
9. Ghemati D., Aliouche D. Synthesis and characterization of β -cyclodextrin-benzoic acid inclusion complex and grafting with cellulosic polymer // African Journal of Pure and Applied Chemistry. – 2012. – V. 6, N. 3. – P. 42–49.
10. Yamasaki H., Makihata Y., Fukunaga K. Preparation of crosslinked β -cyclodextrin polymer beads and their application as a sorbent for removal of phenol from wastewater // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2008. – V. 83. – P. 991–997.
11. Baldev R. R. S., Jagadish P., Siddaramaiah S. Crosslinking of low-density polyethylene by diisocyanates for superior barrier properties // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – V. 96, N 4. – P. 1193–1199.
12. Yilmaz O.E., Sezgin M., Yilmaz M. Synthesis and characterization of cyclodextrin-based polymers // Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. – 2009. – V.57. – P. 109–114.
13. Yilmaz O.E., Sezgin M., Yilmaz A., Yilmaz M. Synthesis of β -cyclodextrin and starch based polymers for sorption of azo dyes from aqueous solutions // Bioresource Technology. – 2008. – V. 99. – P. 526–531.
14. Yilmaz O.E., Memon S., Yilmaz M. Removal of direct azo dyes and aromatic amines from aqueous solutions using two β -cyclodextrin-based polymers // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – V. 174. – P. 592–597.
15. Tang S., Kong L., Ou J., Liu Y., Li X., Zou H. Application of cross-linked β -cyclodextrin polymer for adsorption of aromatic amino acids // J. Mol. Recognit. – 2006. – V. 19. – P. 39–48.
16. Ogosh T., Harada A. Chemical Sensors Based on Cyclodextrin Derivatives // Sensors. – 2008. – V 8. – P. 4961–4982.
17. Plata M. R., Contento A. M., Rios A. State-of-the-Art of (Bio) Chemical Sensor Developments in Analytical Spanish Groups // Sensors. – 2010. – V 10. – P. 2511–2576.
18. Rolling P., Lamers M., Staudt C. Cross-linked membranes based on acrylated cyclodextrins and polyethylene glycol dimethacrylates for aromatic/aliphatic separation // Journal of Membrane Science. – 2010. – V. 362. – P. 154–163.
19. Allabashia R., Arkasb M., Hormanna G., Tsiourvas D. Removal of some organic pollutants in water employing ceramic membranes impregnated with cross-linked silylated dendritic and cyclodextrin polymers // WATERRESE ARCH. – 2007. – V. 41. – P. 476–486.
20. Mahlambi M. M., Malefetse T. J., Mamba B. B., Krause R. W. β -Cyclodextrin-ionic liquid polyurethanes for the removal of organic pollutants and heavy metals from water: synthesis and characterization // J. Polym. Res. – 2010. – V. 17. – P. 589–600.
21. Tonelli A.E. Nanostructuring and functionalizing polymers with cyclodextrins // Polymer. – 2008. – V. 49. – P. 1725–1736.

- 22 Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши./ Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977.
- 23 Основные свойства нормируемых в водах органических соединений./М.Я.Белоусова, Г.В. Авгуль, Н.С. Сафронова и др. — М.: Наука, 1987.
- 24 Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. – М.,1991.
- 25 Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. Adsorption of Ni(II) on clays // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – V. 295. – P.21–32.
- 26 Chemical Applications of Spectroscopy / Ed. by W. West. – New York–London: Interscience, 1956. – 660 p.
- 27 Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Под ред. А.А.Мальцева, Изд.-во «Мир»: 1965. – 216 с.
- 28 Hemavathy S., Sharifan M., Norazilawati M.S. Molecular imprinted polymer of methacrylic acid functionalised β -cyclodextrin for selective removal of 2,4-dichlorophenol // Int. Mol. Sci. – 2014. – V. 15, N 4. – P.6111–6136.
- 29 Smith A.L. Applied Infrared Spectroscopy. – New York: John Wiley and Sons, 1982. – 328 p.

β-ЦИКЛОДЕКСТРИНВМІСНИЙ ПОЛІМЕРНИЙ МАТЕРІАЛ: СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ

Д.Ю. Ляшенко

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ, e-mail: isc412@ukr.net*

Реакцією кополімеризації синтезовано нерозчинний у воді та органічних розчинниках зшитий β-циклодекстринвмісний полімер. Полімер не руйнується при тривалому контакті з слабокислими розчинами, має високу спорідненість до бензойної кислоти та хороші кінетичні параметри сорбції. Сорбційні результати проаналізовано в рамках кінетичної моделі Лагергрена для процесів псевдопершого і псевдодругого порядку, а також моделей рівноважної адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха. Показано, що взаємодія бензойної кислоти з β-циклодекстринвмісним полімером описується моделлю Лагергрена для процесів псевдодругого порядку ($R^2 = 0,999$). Активними центрами синтезованого матеріалу є молекули β-циклодекстрину і уретанові фрагменти, які утворюють водневі зв'язки між атомами кисню карбоксильної групи молекули бензойної кислоти і атомами водню вторинної аміногрупи сполучного агента.

β-CYCLODEXTRIN-CONTAINING POLYMER MATERIAL: SYNTHESIS AND PROPERTIES

D.Yu. Lyashenko

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, Kyiv, 03164, Ukraine*

As a result of the copolymerization reaction, an insoluble in water and organic solvents crosslinked β-cyclodextrin-containing polymer has been synthesized. The polymer is not destroyed due to prolonged contact with weakly acidic solutions, has a high sorption capacity with respect to benzoic acid and good sorption kinetic parameters. Sorption results obtained are analyzed in terms of a kinetic Lagergren model for the pseudo-first and the pseudo-second order processes as well as Langmuir and Freundlich models of equilibrium adsorption. It has been shown that the interaction of benzoic acid with β-cyclodextrin-containing polymer is described by Lagergren model for pseudo-second order processes ($R = 0,999$). The active sites of the material synthesized are β-cyclodextrin molecules and urethane groups forming hydrogen bonds between oxygen atoms of the carboxyl group of benzoic acid molecule and hydrogen atoms of the secondary amino groups of the binder.