

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ФЕНОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПЕНОПОЛИУРЕТАНАМИ

Изучены закономерности сорбции фенолкарбонových кислот пенополиуретановыми композитами и установлен механизм их извлечения из водных растворов.

Научный и практический интерес к пенополиуретановым сорбентам связан с особенностями их молекулярного строения и структурной организации макромолекул. Пенополиуретаны - пористые материалы с мембранной структурой, гидрофобная полимерная матрица которых содержит полярные уретановые, амидные, сложноэфирные, простые эфирные, мочевиные и другие группы, что обуславливает их эффективную сорбцию неполярных и полярных молекул, а наличие системы ячеек-пор обеспечивает доступ сорбируемого вещества внутрь сорбента. В большинстве случаев сорбция пенополиуретаном, по мнению многих авторов, обусловлена гидрофобными взаимодействиями и водородными связями [1].

Целью настоящей работы является изучение закономерностей извлечения из водных растворов фенолкарбонových кислот пенополиуретановым полимером, модифицированным галогенсодержащими соединениями. Полученные результаты необходимы для разработки технологических приемов очистки сточных вод, содержащих кислоты бензойного ряда.

Фенолкарбонových кислоты находят широкое применение как в качестве составляющих лекарственных препаратов (салициловая, ацетилсалициловая, галловая), так и в пищевой промышленности в виде консервантов (бензойная, салициловая) косметической промышленности - (бензойная, салициловая, эфиры 4-оксибензойной кислоты). Практически все они являются биологически активными веществами, проявляя антиканцерогенную, антимуtagenную и антиоксидантную активность.

Для исследования закономерностей сорбции ароматических кислот готовили их водные растворы в пределах концентрации 0,01-0,05 г/л ($1 \cdot 10^{-3}$ М/л). Помещали в колбу 50 мл приготовленного раствора исследуемой кислоты и пенополиуретановый сорбент в виде кубиков с размером грани не более 1,5 см, перемешивали с помощью магнитной мешалки и через определенные промежутки времени отбирали пробы для анализа. Эксперимент проводили при комнатной температуре (17-25°C). Для повышения растворимости кислот в воде в навеску с фенолкарбоновой кислоты добавляли ~1 мл этилового спирта.

Значения степеней извлечения исследуемых кислот (R, %) и коэффициентов распределения (D) рассчитывали по уравнениям:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$D = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V}{\omega} \quad (2)$$

где C_0 – концентрация кислоты в водном растворе перед сорбцией, C – равновесная концентрация кислоты в растворе после сорбции, V – объем анализируемого раствора (мл), ω – масса таблетки ППУ (г).

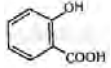
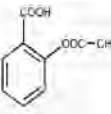
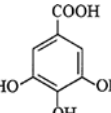
Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26. Значения рН растворов контролировали на рН-метре (рН-121)

Проведенные исследования показали, что оптимальные параметры определения сорбционных характеристик пенополиуретана следующие: время сорбции 60 мин., объем раствора 50 мл, соотношение V/ω может изменяться в пределах 100 - 50.

В таблице 1 приведены результаты исследований сорбции фенолкарбоновых кислот немодифицированным и модифицированными пенополиуретановыми сорбентами. Компоненты пенополиуретана: компонент А- смесь простых и сложных полиэфиров, компонент Б – смесь 4,4 дифенилметандиизоцианата и полиизоцианата на его основе, плотность ППУ 12-15 кг/м³. В качестве модификаторов использовали полихлорпарафин марки ХП-70[C_nH_{2n-m}Cl_m] (n = 10 - 30, m =1-24) и газообразный фтор.

Таблица 1

Параметры сорбции фенолкарбоновых кислот пенополиуретановыми сорбентами из водных растворов при pH~5, C_{кис} =1.10⁻³ М, V = 50 мл, m_{ППУ} ~ 0,5 –1,0 г

Наименование кислоты	R, %			Lg D			Параметр Ханша Lg P [1].
	Исходный ППУ	Фторированный	С хлорпарафинами	Исходный ППУ	Фторированный	С хлорпарафинами	
Бензойная C ₆ H ₅ COOH	79,90	22,9	42,7	2,40	1,7	2,1	1,9±0,2
Салициловая 	52,8	32,4	63,9	2,05	1,9	2,3	2,1±0,3
Ацетилсалициловая 	60,4	52,8	94,7	2,2	2,1	2,6	1,2±0,2
Галловая 	5,0	-	-	0,7	-	-	0,9±0,3

Анализ результатов исследований приведенных в таблице 1 показал, что фторирование пенополиуретанового сорбента не привело к повышению степени сорбции фенолкарбоновых кислот, а модификация пенополиуретана хлорпарафинами позволила почти в два раза увеличить степень извлечения салициловой и ацетилсалициловой кислот.

На рисунке 1 приведена зависимость степени поглощения (%) кислот исходного пенополиуретана от коэффициента распределения в системе сорбент – вода. На рисунке 2 – зависимость коэффициентов распределения от параметра Ханша lgP (где P – коэффициент распределения кислоты в системе вода–октанол).

Результаты исследований, приведенные на рисунках 1 и 2, показывают, что с увеличением параметра Ханша, который характеризует гидрофобность фенолкарбоновых кислот, увеличивается степень поглощения их исходным сорбентом, что подтверждает механизм сорбции, обусловленный гидрофобными взаимодействиями исследованных сорбентов и фенолкарбоновых кислот.

Анализ полученных результатов (рисунок 3) зависимости коэффициента распределения фенолкарбоновых кислот исследованных сорбентов от параметра гидрофобности изученных кислот показал, что гидрофобное взаимодействие сорбент-сорбат в ряду модифицированный хлорпарафинами пенополиуретан →исходный пенополиуретан→ фторированный пенополиуретан убывает. Экспериментальные данные указывают на то, что ППУ сорбируют ароматические карбоновые кислоты в молекулярной форме, основными типами взаимодействий сорбент–сорбат являются гидрофобные, а механизм сорбции - экстракционный [1, 2].

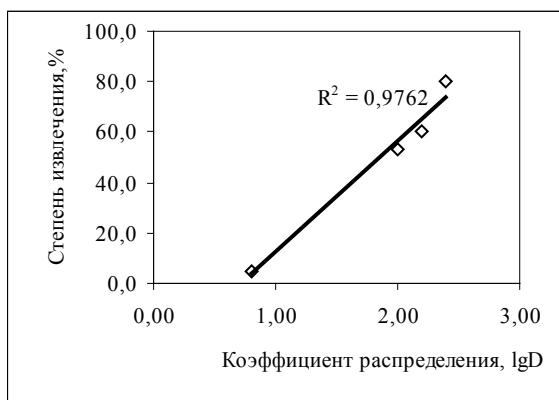


Рисунок 1- Зависимость степени извлечения кислот от коэффициента распределения

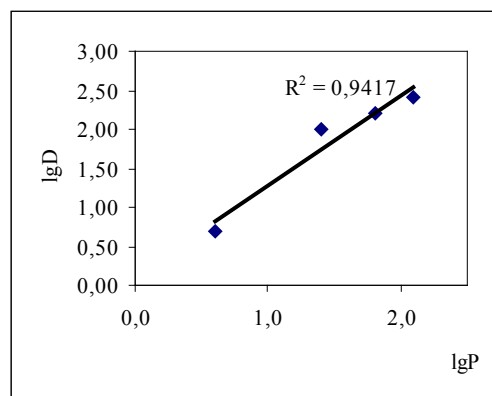


Рисунок 2- Влияние параметра гидрофобности сорбата на коэффициент распределения кислот

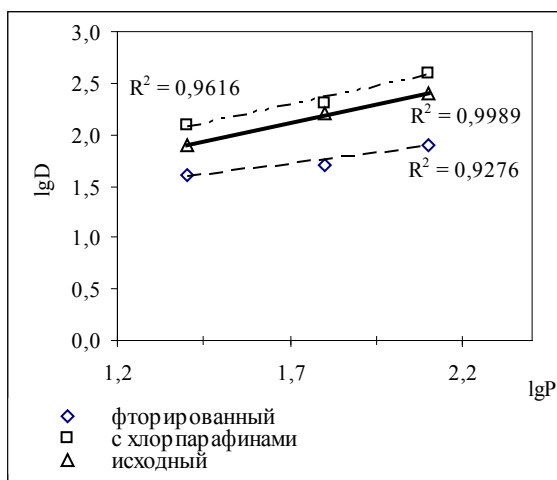


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента распределения фенолкарбоновых кислот модифицированными пенополиуретанами от параметра гидрофобности

Выявленная взаимосвязь между коэффициентами распределения ароматических карбоновых кислот на ППУ, и их гидрофобностью может использоваться для прогнозирования сорбционного поведения этого класса соединений в неизученных системах.

Список литературы

1. Дмитриенко, С.Г. Пенополиуретаны. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе [Текст] / С.Г. Дмитриенко, В.В. Апяри // М., Красанд. – 2009.– 264 с.

The laws of phenol carbonic acids sorption by foam polyurethane composites are investigated and the mechanism of their extraction from water solutions is established.

Василевская Л.Н., н.с. НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, Минск, Беларусь.

Васильева В.С., с.н.с. НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, Минск, Беларусь.

Ксенофонтов М.А., зав. лабораторией НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ, д.ф.-м.н., Минск, Беларусь, e-mail: lab_dozator@mail.ru

Островская Л.Е., в.н.с. НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, к.х.н., Минск, Беларусь, e-mail: lab_dozator@mail.ru

Островский С.А., н.с. НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ, Минск, Беларусь.

Шкредова Н.А., н.с. НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ, Минск, Беларусь.