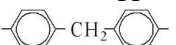


ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ПОЛИУРЕТАНОВЫХ СОРБЕНТАХ

¹ Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета.

² Белорусский государственный университет.
Минск, Республика Беларусь. lab_dozator@mail.ru

Методами атомно-эмиссионной спектроскопии, электронной, колебательной ИК-спектроскопии исследована сорбционная способность пенополиуретанового сорбента Пенопурм®. На основании экспериментальных измерений и результатов квантовохимических расчетов моделей комплексов в рамках теории функционала плотности определены основные закономерности комплексообразования иона никеля с функциональными группами полиуретанов. Установлены спектральные критерии, позволяющие делать выводы о возможности сорбции ионов 3d-металлов из водных растворов сорбентом Пенопурм® в результате формирования комплексов с C=O-связями уретановых и мочевиновых групп, а также с атомами кислорода концевых гидроксильных групп.

Успешное решение проблемы охраны биосферы, снижения отрицательного влияния производственной деятельности человека на состояние природной среды непосредственно связано с созданием новых эффективных сорбционных материалов. В НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ разработан и промышленно производится пенополиуретановый (ППУ) сорбент Пенопурм® [1]. В состав макромолекул Пенопурм® входят соединенные между собой уретановыми $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, аллофонатными $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, биуретовыми $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, мочевиновыми $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ группами чередующиеся фрагменты олигоэфира $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n-1}\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ и дифенилметандиизоцианата , а так же концевые изоцианатные $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ и гидроксильные $-\text{OH}$ группы.

Наличие в сорбенте открытых микро- и макропор, химическое строение макромолекул, с гибкими неполярными алифатическими звеньями $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n-1}\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ обуславливают способность его сорбировать разлитые жидкие нефтепродукты и другие, несмешивающиеся с водой углеводороды в количествах, превышающих вес сорбента в 20÷90 раз. Макропоры служат транспортными каналами, по которым молекулы нефтепродуктов проникают вглубь сорбента, где благодаря сродству с неполярными звеньями макромолекул (за счет гидрофобных взаимодействий) удерживаются неограниченное время. Однако в сточных водах содержится, как правило, множество загрязняющих веществ различной природы (нефтепродукты, ионы тяжелых металлов, поверхностно-активные вещества и др.). Учитывая все вышесказанное, нами проведены исследования способности Пенопурм® извлекать из водных сред не только неполярные вещества, но и ионы металлов за счет взаимодействия их с полярными группами сорбента.

Исследования закономерностей поглощения сорбентом Пенопурм® из водных растворов: в динамических условиях солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 и NiSO_4 и статических для солей $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , ZnSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и CuSO_4 показали, что изотермы поглощения исследованных солей носят линейный характер. При pH 5–7 и исходных концентрациях катионов (500÷2500 мг/л) сорбционная емкость изменяется в пределах 30÷460 мг/г при степени извлечения 23÷70 %.

Для выяснения механизма взаимодействия полярных функциональных групп полиуретана с ионами солей тяжелых металлов были предложены структурные модели. В рамках формализма ТФП рассчитаны в гармоническом приближении: равновесные структуры, собственные частоты и интенсивность колебаний фрагментов исходных полиуретановых макромолекул. Расчеты проводили при помощи прикладной квантовохимической программы GAMESS-US [2] в приближении B3LYP/Stuttgart ECP10MDF для иона Ni^{2+} и B3LYP/cc-pVDZ для остальных атомов.

Для определения спектрально-структурных закономерностей при формировании комплексов полиуретанов с ионами тяжёлых металлов выполнены расчеты равновесных структур (моделей А, В, С, D и Е) иона никеля Ni^{2+} с типичными для полиуретанов функциональными группами (фенильной, уретановой, метиленовой, гидроксильной и мочевиной). Некоторые из полученных равновесных структур комплексов приведены на рисунке 1.

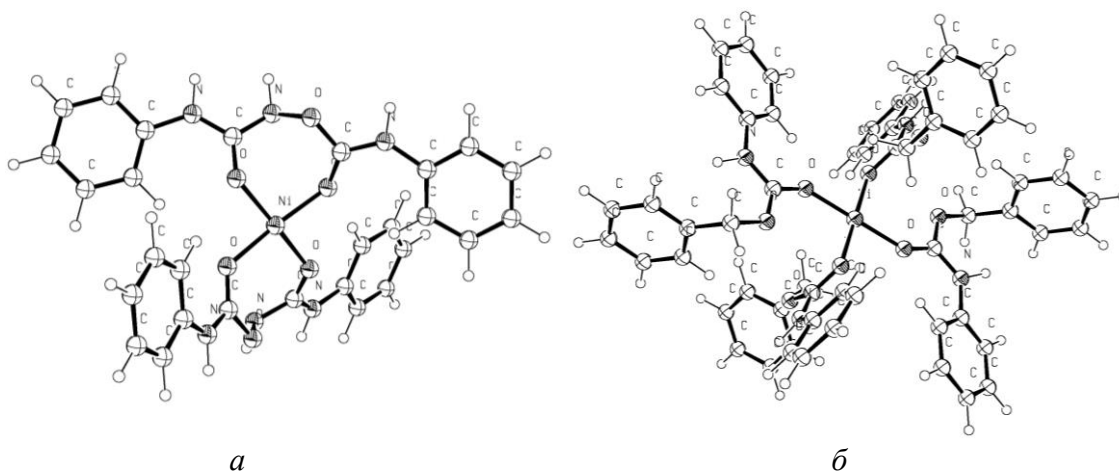


Рисунок 1 – Структуры комплексов D (a) и E (б)

Расчеты показали, что из трёх простейших моделей (А, В и С) наиболее устойчивым является комплекс В, образующийся при координации катиона никеля с атомами кислорода карбонильной и гидроксильной групп. Менее устойчивым оказался комплекс, в котором ион никеля координирует с атомами кислорода и азота карбонильного и амидного фрагментов уретановой группы (комплекс А). Наименее устойчивым является комплекс, в котором ион никеля координирует с атомами кислорода гидроксильных групп (комплекс С).

Комплекс D (рисунок. 1a) образован катионом никеля и двумя фрагментами ППУ. В этом случае катион никеля координирует с атомами кислорода уретановой и мочевиной групп. Наиболее сложную пространственную структуру имеет комплекс E (рисунок 1б), образованный катионом никеля и четырьмя одинаковыми фрагментами, в состав которых входят уретановая и две фенильные группы.

На рисунке 2a приведены ИК спектры поглощения соли $NiSO_4$ (1), исходного ППУ (2), а также ППУ, выдержанного в водном растворе $NiSO_4$ (3). В спектре образца 3 по сравнению с исходным полимером наблюдаются следующие изменения: так в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ проявляется широкая интенсивная полоса с максимумом при 1075 см^{-1} , относящаяся к поглощению соли $NiSO_4$; в области $1550\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ изменяется контур сложной полосы «Амид I», обусловленной поглощением $-C(O)-$ (уретановой, мочевиной, аллофонатной и биуретовой); у полосы 1595 см^{-1} проявляются слабые плечи при 1580 и 1615 см^{-1} . Структура полосы «Амид I» в спектрах образцов 2 и 3 свидетельствует о сложном характере ассоциации карбонильных групп в полимере, а также о возможном комплексообразовании с участием атомов кислорода $-C(O)-$ карбонильных групп. Следует отметить, что полосы поглощения, которые авторы [3] связывают с комплексообразованием, лежат в области около 1650 см^{-1} и имеют низкую интенсивность.

На рисунке 2б приведены колебательные ИК спектры комплексов, рассчитанных в гармоническом приближении. Анализ спектров моделей позволяет констатировать:

- образование комплекса А с участием атомов азота и эфирного кислорода представляется маловероятным;
- в спектре комплекса D по сравнению с исходными полосами функциональных групп ППУ наблюдаются следующие изменения: полосы поглощения карбониллов уретановой и мочевиной групп испытывают длинноволновые сдвиги от 1866 и 1820 см^{-1} к 1741 , 1711 и 1677 см^{-1} ; интенсивная полоса поглощения «Амид II» (при 1554 см^{-1}) расщепляется на две полосы:

1598 и 1565 cm^{-1} . Сдвигам частот и изменениям интенсивностей подвержены также и другие полосы поглощения.

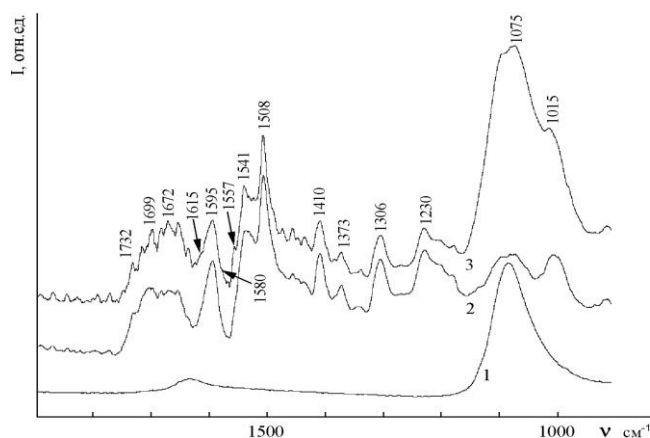


Рисунок 2а – Экспериментальные спектры:
1 – соль $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 2 – исходный ППУ;
3 – ППУ, выдержанный в растворе NiSO_4

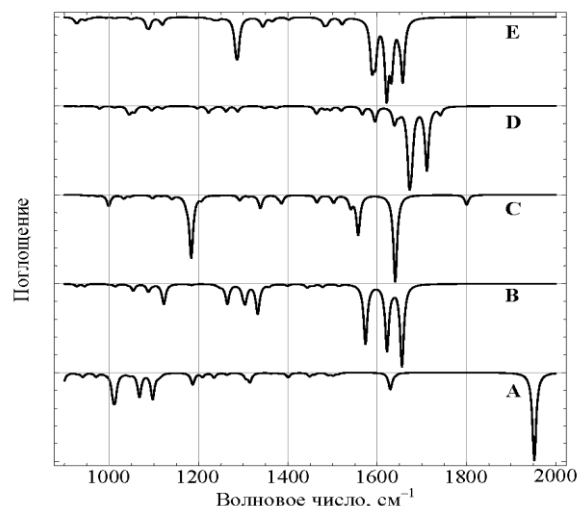


Рисунок 2б – Рассчитанные колебательные спектры комплексов иона никеля Ni^{2+} для моделей А–Е

Из всех рассмотренных моделей в комплексе Е наблюдаются наиболее существенные длинноволновые сдвиги полос поглощения «Амид I»: самые интенсивные из них (1632 и 1621 cm^{-1}) смещаются в область валентных C–C колебаний фенильных колец и частично перекрываются последними. Полоса «Амид II» в спектре комплекса Е смещается в коротковолновую область спектра относительно её положения в исходном ППУ, что подтверждается экспериментальными данными [4] для свободных и ассоциированных форм амидов. В целом рассчитанные спектральные характеристики комплекса Е наилучшим образом (среди других моделей строения комплексов) согласуются с экспериментальными данными для конденсированной фазы. Таким образом, анализ рассчитанных структурных моделей и колебательных ИК спектров подтверждает возможность комплексообразования функциональных групп пенополиуретана с катионом никеля Ni^{2+} . При этом образование координационных связей осуществляется преимущественно с карбонилами уретановой и мочевиной групп, а также с атомами кислорода концевых гидроксильных групп. Определены спектральные критерии, позволяющие делать выводы о способе комплексообразования.

Показано, что использование сравнительно простых моделей фрагментов полиуретана при проведении квантовохимических расчетов дает возможность выявить основные закономерности комплексообразования.

Установлено, что при извлечении катионов 3d-металлов из водных растворов пенополиуретановым сорбентом Пенопурм®, наряду с другими процессами может осуществляться комплексообразование. Показано, что сорбент Пенопурм® относится к бифункциональным сорбентам, т. е. способным поглощать из водных сред не только неполярные вещества (нефтепродукты и другие гидрофобные углеводороды), но и катионы 3d-металлов.

Список литературы

1. Свидетельство № 23965 от 20.11.2006 г. на товарный знак Пенопурм
2. Schmidt, M.W. General Atomic and Molecular Electronic Structure System [Текст] / M.W.
3. Schmidt et al. // J. Comput. Chem. 1993, V 14, P.1347–1366
4. Liu, X. Investigation on the interactions between polyurethane and metal chloride [Text] / X. Liu et al. // J. Mol. Struct. 2008, V 892, P. 200 – 204.
5. Silverstein, R.M. Spectrometric Identification of Organic Compounds [Text] / R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle. // Wiley & Sons, Inc. – 2005.