

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК



Радченко Олена Анатоліївна

УДК 544.526.5:544.526.2:661.715.4

**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВМІСНИХ ОЛІГОМЕРІВ
ТА ПОЛІМЕРІВ, ЇХНІЙ ВПЛИВ НА ПРОЦЕСИ ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ
ДЕСТРУКЦІЇ ЗАБРУДНЮВАЧІВ ДОВКІЛЛЯ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України

Науковий керівник

доктор хімічних наук, професор

Рябов Сергій Володимирович,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
завідувач відділу модифікації полімерів

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор

Колендо Олексій Юрійович,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
завідувач кафедри хімії високомолекулярних сполук

доктор хімічних наук, професор

Пуд Олександр Аркадійович,

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
завідувач відділу хімії функціональних матеріалів

Захист відбудеться «3» лютого 2016 р. о 16⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01, Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України за адресою: 02160, м. Київ, Харківське шосе, 48.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України за адресою: 02160, м. Київ, Харківське шосе, 48.

Автореферат розісланий «25» грудня 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



О. О. Бровко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Однією з головних проблем сьогодення є постійне зростання кількості органічних забруднювачів в навколишньому середовищі. Тому актуальним є пошук та розробка нових, екологічно безпечних методів деструкції синтетичних органічних сполук, які потрапляють у водні ресурси та повітря. З цього погляду, використання високоефективних окиснювальних процесів (ВОП) для цих цілей є перспективним напрямом, який дозволить більш ефективно вирішувати ці проблеми порівняно з існуючими традиційними методами. Найбільша привабливість ВОП полягає у тому, що внаслідок їх перебігу утворюються активні радикали, які здатні окиснювати (розкласти) достатньо велику кількість органічних субстратів. Поки що, серед низки ВОП гетерогенний фотокаталіз виявився найбільш ефективним і практично доцільним.

Зараз більшість очисних систем використовують гетерогенні фотокаталізатори створені на основі TiO_2 , за рахунок його високої фотокаталітичної активності, хімічної стабільності та нетоксичності. Але він має ряд недоліків: вузьку область фотозбудження УФ-світлом (до 390 нм) та низьку адсорбційну здатність. Тому поліпшення властивостей цього каталізатора та усунення зазначених вад є актуальним завданням.

Наразі, одним з найефективніших шляхів підвищення адсорбції органічних забруднювачів на поверхні TiO_2 є введення у середовище, де проходять фотодеструкційні процеси, циклодекстринів (ЦД) завдяки їх унікальній здатності утворювати комплекси включення з різноманітними органічними сполуками. На сьогодні існує низка праць присвячених використанню ЦД у процесах деструкції різних забруднювачів у присутності TiO_2 , однак немає відомостей про використання для цих цілей функціоналізованих похідних ЦД і полімерів на їх основі. Роботи з модифікації TiO_2 різними шляхами також відомі. Проте, повідомлення про прищеплення на поверхню TiO_2 полімерів, які б містили ЦД у світовій та у вітчизняній літературі відсутні.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі модифікації полімерів у відповідності до планів науково-дослідних робіт ІХВС НАН України, зокрема „Наукові основи модифікації оліго- та полісахаридів і створення функціональних полімерних систем на їх основі та інших природновідновлюваних сполук (2009–2013 рр.), № державної реєстрації 0108U010722; „Розвиток знань про деградабельні та інші полімерні системи на основі модифікованих природновідновлювальних сполук” (2014-2017 рр.), № державної реєстрації 0113U007941.

Мета і задачі дослідження. Синтез циклодекстриновмісних олігомерів та полімерів, дослідження їхнього впливу на процес фотодеградації забруднювачів довкілля у присутності діоксиду титану.

Поставлена мета зумовила розв'язання таких задач:

- Синтезувати похідні β -циклодекстрину (β -ЦД) з реакційноздатними подвійними зв'язками;
- Отримати на основі похідних β -ЦД і метакрилатних мономерів зшиті кополімери;

- Синтезувати модифікований TiO_2 β -циклодекстриновмісними кополімерами;
- Дослідити фізико-хімічні характеристики та особливості структурної організації отриманих олігомерів, кополімерів та модифікованого TiO_2 ;
- Вивчити вплив синтезованих похідних β -ЦД та кополімерів на їх основі на фотокаталітичну деструкцію органічних забруднювачів, що відбувається у водному середовищі в присутності TiO_2 ;

- Провести дослідження фотокаталітичної активності модифікованого TiO_2 .

Об'єкт дослідження. Отримання нових каталітичних систем і сорбентів на основі біодеградабельних полімерів та TiO_2 .

Предмет дослідження. Синтез і фізико-хімічні властивості ненасичених похідних β -ЦД та зшитих кополімерів на їх основі, модифікація поверхні TiO_2 , фотодеструкція барвників і бісфенолу А.

Методи дослідження. Для ідентифікації похідних β -ЦД та кополімерів на їх основі використовували методи ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням, потенціометричне титрування, ^1H ЯМР-спектроскопію. Для дослідження хімічного складу, надмолекулярної структури полімерів та модифікованого TiO_2 використовували піролітичну мас-спектрометрію та метод рентгенографії, відповідно. Теплофізичні характеристики зразків визначали методами диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) та термогравіметричного аналізу (ТГА). Сорбційні властивості, фотокаталітичну активність кополімерів і модифікованого TiO_2 вивчали з використанням УФ-спектроскопії.

Наукова новизна одержаних результатів. В даній роботі вперше синтезовано похідні β -ЦД, що відрізняються хімічною будовою функціональних груп. Так, триетоксисилілпропілуретанові похідні з малеїнатними групами (ТЕСПУ- β -ЦД-Мал) синтезовано шляхом взаємодії β -ЦД, триетоксисилілпропілізоціанату (ТЕСПІ) та малеїнового ангідриду, а малеїнотно-акрилатні похідні – шляхом послідовного ацилювання ОН-груп β -ЦД акрилоїл хлоридом і малеїновим ангідридом.

Вперше синтезовано кополімери β -ЦД шляхом взаємодії синтезованих малеїнатних, акрилатних та метакрилатних похідних β -ЦД з метакрилатними мономерами.

Вперше синтезовано модифіковані зразки TiO_2 двох типів, що відрізняються хімічною будовою апретного шару. Перший тип отримано шляхом апретування поверхні TiO_2 синтезованим ТЕСПУ- β -ЦД-Мал, а другий тип – триметоксисилілпропілметакрилатом. Утворення полімерного шару на поверхні апретів здійснювали шляхом кополімеризації останніх з β -ЦД(Мал)₅, діетиламіноетилметакрилатом та етиленглікольдиметакрилатом.

Вперше досліджено вплив синтезованих циклодекстриновмісних олігомерів та полімерів, а також модифікованого TiO_2 на фотокаталітичну деградацію органічних барвників та бісфенолу А, досліджено сорбційні властивості синтезованих сполук.

Практична значення одержаних результатів. Синтезовані зшиті кополімери на основі похідних β -ЦД мають перспективу для використання їх у системах, що здатні розкладати забруднювачі навколишнього середовища під дією УФ-опромінення у присутності TiO_2 . Синтезовані β -циклодекстриновмісні кополімери

можна застосувати також як сорбенти для вилучення органічних забруднювачів з навколишнього середовища.

Модифікація TiO_2 веде до покращення фотокаталітичної активності цього каталізатора, що, в свою чергу, є перспективним для вирішення актуальних екологічних проблем, зокрема очищення стічних вод від органічних шкідливих речовин.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел, плануванні, проведенні експериментів, обробці та трактуванні їх результатів, підготовці публікацій. У формулюванні мети роботи, координації досліджень брали участь керівник д.х.н., проф. Рябов С. В., к.х.н. Сінельников С. І., чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф. Керча Ю. Ю. В дослідженнях та аналізі експериментальних даних брали участь канд. фіз.-мат. наук Лаптії С. В. – ІЧ-спектроскопія; к.х.н. Давиденко В. В. – теплофізичні дослідження; пров. інж. Бортницький В. І., к.т.н. Бойко В.В. – піролітична мас-спектрометрія; д.х.н. Штомпель В. І. – рентгенографія, асп. Кобзар Я.Л. – ЯМР-спектроскопія.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи були представлені на українських і міжнародних конференціях: сьомій всеукраїнській науковій конференції з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 11-14 березня 2013р.); всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, 15-17 травня 2013р.); XIV науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2013” (Львів, 26-29 травня 2013р.); VII Scientific International Conference in Chemistry “Kyiv-Toulouse” (Kyiv, 2 – 7 June 2013); XIII Українській конференції з високомолекулярних сполук ВМС-2013 (Київ, 7 – 10 жовтня 2013р.); восьмій всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення” (Донецьк, 17-20 березня 2014 р.); VII міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 19-24 травня 2014 р.) The 6-th International Conference PLMMP-2014 (Kyiv, on 23-27 May 2014); V Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 9-11 квітня 2014 р.); VII міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених присвячена 85-річчю ДВНЗ УДХТУ «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р.), Міжнародному науковому конгресі «Сучасні напрямки хімії, біології, фармації та біотехнології» (Львів, 29 вересня – 2 жовтня 2015 р.).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено у 8 статтях, які опубліковані у провідних фахових журналах України, та 11 тезах доповідей.

Обсяг і структура роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаної літератури. Зміст роботи викладений на 134 сторінках друкованого тексту, містить 15 таблиць і 46 рисунків. Список використаних джерел налічує 134 посилань.

У **вступі** сформульовано мету та завдання досліджень, обґрунтовано актуальність теми дисертації.

У **першому розділі** на основі літературних даних узагальнені методи одержання похідних β -ЦД та полімерів на їх основі, описано способи модифікації TiO_2 , розглянуто практичне використання циклодекстринів у фотокаталітичних

процесах.

У другому розділі подано опис використаних реагентів, умови проведення синтезів, методики і методи експериментальних досліджень.

У третьому розділі описано вплив ненасичених похідних β -ЦД на перебіг фотодеградації метилоранжу (МО), досліджені фактори, що впливають на цей процес.

Четвертий розділ присвячено синтезу кополімерів на основі похідних β -ЦД та метакрилатних мономерів та дослідженню їхньої сорбційної здатності та впливу на фотокаталітичну деградацію різних барвників та бісфенолу А.

У п'ятому розділі описано методики синтезів зразків модифікованого TiO_2 та його використання для фотодеструкції МО.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

Експериментальна робота була виконана в три послідовно проведені етапи: на першому етапі здійснено синтез похідних β -ЦД з реакційноздатними групами та проведено дослідження впливу цих синтезованих сполук на перебіг фотодеструкції метилоранжу у присутності TiO_2 ; на другому – синтезовано ряд зшитих кополімерів на основі отриманих функціоналізованих похідних β -ЦД та метакрилатних мономерів, досліджено вплив синтезованих кополімерів на перебіг фотокаталітичної деградації органічних забруднювачів водного середовища у присутності TiO_2 . Третій етап полягав у проведенні модифікації поверхні TiO_2 синтезованими β -ЦД-вмісними полімерами та перевірці ефективності отриманих зразків модифікованого фотокаталізатора порівняно з вихідним TiO_2 в процесі фотодеструкції метилоранжу.

ПОХІДНІ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНУ У ПРОЦЕСІ ФОТОДЕГРАДАЦІЇ МЕТИЛОРАНЖУ

Шляхом ацилювання β -ЦД акрилоїл хлоридом, метакриловим і малеїновим ангідридом отримані акрилатні, метакрилатні, малеїнатні та змішані малеїнат-акрилатні похідні β -ЦД з різним ступенем заміщення ОН-груп (рис. 1).

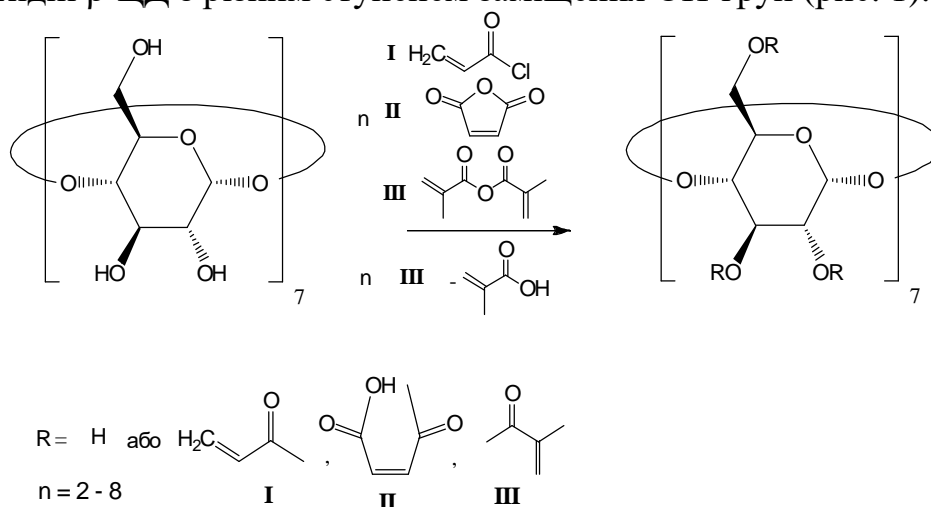


Рис. 1. Схема ацилювання β -ЦД акрилоїл хлоридом (I), малеїновим ангідридом (II), метакриловим ангідридом (III).

Хімічну будову отриманих сполук було досліджено методами ^1H ЯМР та ІЧ-спектроскопії. В спектрах ^1H ЯМР синтезованих похідних β -ЦД присутні сигнали протонів циклодекстринового скелету, протонів малеїнатних, метакрилатних та акрилатних груп. В ІЧ-спектрах похідних β -ЦД присутні характеристичні смуги

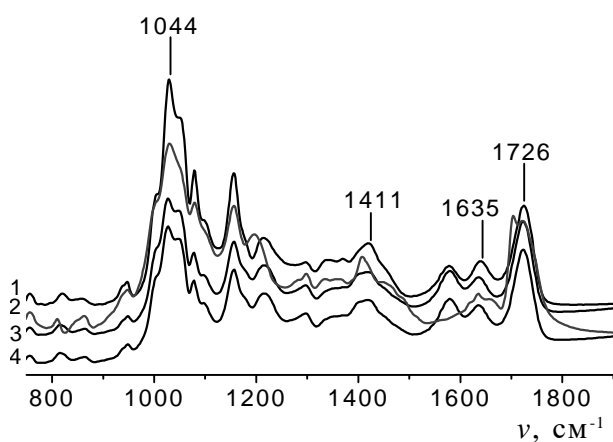


Рис. 2. ІЧ-спектри похідних β -ЦД:
1 – β -ЦД(Мет) $_5$; 2 – β -ЦД(Мал) $_5$;
3 – β -ЦД(Ак) $_7$; 4 – β -ЦД(Мал-Ак) $_8$.

поглинання, що відповідають валентним коливанням $\nu_{\text{C=O}} = 1726 \text{ cm}^{-1}$ складноетерних, $\nu_{\text{C-O}}$ карбоксильних груп 1162 cm^{-1} , 1263 cm^{-1} , а також С-О груп глюкозидного кільця β -ЦД і складноетерної групи акрилату ($\nu = 1044 \text{ cm}^{-1}$). Для фрагмента – $\text{C}=\text{CH}_2$ характерні смуги поглинання з 1635 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 808 cm^{-1} – позаплощинні деформаційні коливання груп –СН при $\text{C}=\text{C}$, 1411 cm^{-1} – коливання в площині груп CH_2 при $\text{C}=\text{C}$ (рис. 2).

У зв'язку з тим, що кінцевий продукт реакції являє собою суміш β -ЦД похідних з різним числом заміщення, визначити середній ступінь заміщення з допомогою методу H^1 ЯМР було неможливо. Саме тому, з метою визначення середнього ступеню заміщення в акрилатах і метакрилатах β -ЦД використовували метод ІЧ-спектроскопії, а у випадку малеїнатів – потенціометричного титрування COOH -груп, що входять до їхнього складу. З отриманих даних випливає, що середній ступінь заміщення OH -груп для акрилатних похідних: β -ЦД(Ак) $_7$ та β -ЦД(Ак) $_8$ становить 6 та 6,5 відповідно, метакрилатних похідних: β -ЦД(Мет) $_5$ – 5, а для β -ЦД(Мет) $_8$ – 7. Середнє значення ступеня заміщення у малеїнатних похідних β -ЦД у мономері β -ЦД(Мал) $_2$ – 2, β -ЦД(Мал) $_5$ – 4, β -ЦД(Мал) $_8$ – 7, β -ЦД(Мал-Ак) $_8$ – 4.

Фотодеструкція метилоранжу у присутності похідних β -ЦД та TiO_2

Для дослідження фотодеградаційних процесів як органічні забруднювачі довкілля були використані барвники, що належать до трьох різних класів: метилоранж (азобарвник), метиленовий синій (тіазиновий), крезоловий червоний та фенолфталеїн (трифенілметанові), а також бісфенол А, що є токсичною речовиною та є одним із джерел забруднення водних ресурсів. Як модельну сполуку використовували метилоранж (МО), який є зручним для досліджень процесу фотодеструкції та широко використовується у різних галузях промисловості.

Для деструкції органічних забруднювачів використовували метод гетерогенного фотокаталізу. У відповідності до цього методу до водного розчину МО визначеної концентрації додавали суспензію TiO_2 та наважку похідного β -ЦД, потім досліджуваний розчин при постійному перемішуванні піддавали УФ-опроміненню, джерелом якого слугувала УФ-лампа потужністю 26 Вт з максимумом випромінювання при довжині хвилі $\lambda = 365 \text{ nm}$. Дослідження швидкості фотодеградації МО здійснювали у присутності TiO_2 без та з додаванням метил- β -ЦД (Мет- β -ЦД), гідроксипропіл- β -ЦД (ГП- β -ЦД) та синтезованих похідних, а саме β -ЦД(Ак) $_7$, β -ЦД(Ак) $_8$, β -ЦД(Мал) $_5$, β -ЦД(Мал) $_8$. Оцінку швидкості перебігу

процесу фотодеградації барвника здійснювали за величиною відношення C/C_0 (C – концентрація МО через певний проміжок часу, C_0 – вихідна концентрація МО).

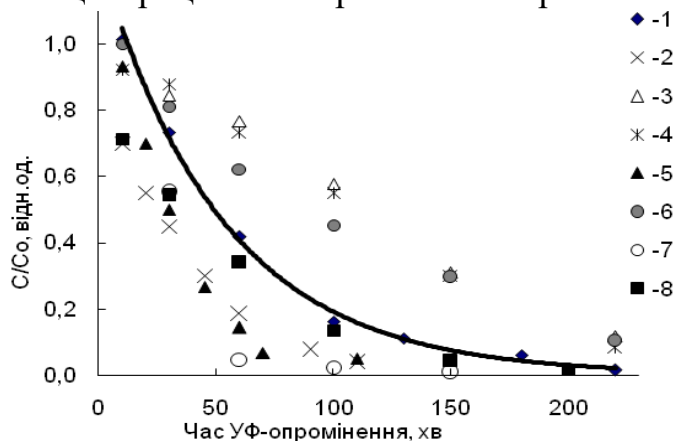


Рис. 3. Вплив похідних β-ЦД на фотодеградацію МО у присутності TiO_2 : 1 – TiO_2 (без добавок); 2 – β-ЦД(Ак)₇; 3 – ГП-β-ЦД; 4 – Мет-β-ЦД; 5 – β-ЦД(Мал)₈; 6 – β-ЦД; 7 – β-ЦД(Мал)₅; 8 – β-ЦД(Ак)₈.

Показано, що фотодеградація (Ф) МО у присутності TiO_2 , без додавання β-ЦД та його похідних відбувається протягом 4-ох годин і супроводжується повним знебарвленням МО (рис. 3). Тоді як, використання синтезованих похідних β-ЦД у присутності TiO_2 дозволяє скоротити тривалість фотодеградації МО в 1,5-2 рази. Це можна пов'язати з утворенням комплексу включення між молекулою МО та гідрофобною порожниною функціоналізованого β-ЦД, зв'язаного з поверхнею TiO_2 , що значно пришвидшує фотодеструкцію барвника, а також частково з утворенням реакційноздатних радикалів внаслідок

розриву подвійних зв'язків малеїнатних, акрилатних і метакрилатних груп, що входять до складу синтезованих похідних β-ЦД, які можуть вступати у взаємодію з молекулами барвника приносячи до їх деструкції. Однак, у випадку використання β-ЦД, Мет-β-ЦД та ГП-β-ЦД у присутності TiO_2 , спостерігали явище уповільнення фотодеградації барвника, що, очевидно, пов'язано з утворенням комплексу включення між МО та внутрішнішньою гідрофобною порожниною похідних циклодекстринів, які не зв'язані з поверхнею TiO_2 , яка захищає барвник від фотодеструкції.

Каталітична активність похідних β-ЦД безпосередньо пов'язана з їх поверхнево-активними властивостями, в таблиці 1 наведено деякі експериментально отримані параметри, що характеризують поверхнево-активні властивості β-ЦД та його похідних. З таблиці 1 видно, що має місце кореляція між отриманими величинами: зі збільшенням значення поверхневої концентрації абсорбтиву зростає швидкість фотодеградації барвника.

Таблиця 1

Поверхнево-активні властивості β-ЦД та його похідних

Зразок	Поверхневий натяг σ , мН/м	Поверхнева концентрація абсорбтиву $\Gamma \cdot 10^{-11}$, моль/см ²	Швидкість фотодеградації МО C/C_0 , після 60 хв
ГП-β-ЦД	65,3	0,18	0,77
Мет-β-ЦД	60,4	0,3	0,73
β-ЦД	71	1,1	0,62
β-ЦД(Мал) ₈	60	2,3	0,14
β-ЦД(Ак) ₇	58,7	3,3	0,18

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВМІСНИХ КОПОЛІМЕРІВ ТА ЇХ РОЛЬ У ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСАХ

Як показано вище, використання синтезованих похідних β -ЦД є ефективним для фотодеградації МО в присутності TiO_2 . Проте їх застосування обмежене труднощами з видалення відпрацьованих добавок після очищення води. Тому на наступному етапі даної роботи для вирішення зазначеної проблеми було здійснено синтез зшитих водонерозчинних кополімерів на основі похідних β -ЦД.

Спочатку було отримано зшиті кополімери без додавання похідного β -ЦД на основі мономерів (які є доступними та досить поширеними), взятих у різних комбінаціях та мольних співвідношеннях, а саме: діетиламіноетилметакрилату (ДЕАЕМ), метилен-біс-акриламід (МБАА), етиленглікольдиметакрилату (ЕГДМА), метакрилової кислоти (МАК), гідроксиетилметакрилату (ГЕМА), акриламід (АА). Показано, що синтезовані кополімери на основі комономерів ДЕАЕМ, ЕГДМА і МБАА характеризуються найкращою сорбційною здатністю по відношенню до МО та пришвидшують його фотодекструкцію. Саме тому на наступному етапі вказані мономер (ДЕАЕМ, ЕГДМА і МБАА) було вибрано для синтезу зшитих водонерозчинних кополімерів на основі похідних β -ЦД.

Для встановлення оптимального співвідношення комономерів, при якому β кополімери характеризувались найвищою сорбційною здатністю та пришвидшували фотодеструкцію МО, було синтезовано ряд кополімерів на основі β -ЦД(Мал)₅, ДЕАЕМ та ЕГДМА з різним мольним співвідношенням компонентів. Встановлено, що оптимальним є мольне співвідношення β -ЦД(Мал)₅: ДЕАЕМ: ЕГДМА – 1:5:5, яке використовували для синтезу решти кополімерів. Кополімери одержували шляхом термініційованої радикальної кополімеризації відповідного похідного β -ЦД з метакрилатними мономерами у комбінації: ДЕАЕМ та МБАА, або ДЕАЕМ та ЕГДМА, у присутності персульфат амонію рис. 5. Хімічний склад та співвідношення компонентів синтезованих зразків представлений у таблиці 2.

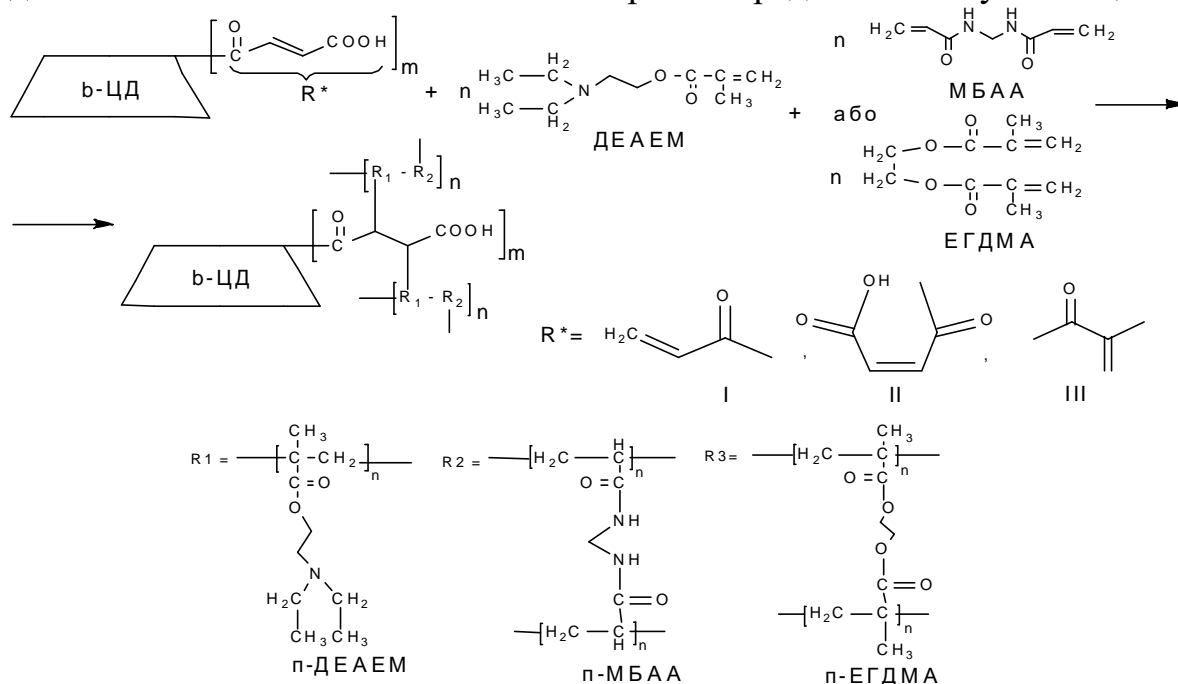


Рис. 5. Схема синтезу кополімерів на основі β -ЦД та метакрилатних мономерів, де $n = 5$, $m = 2 - 8$.

Хімічний склад кополімерів на основі похідних β -ЦД (у мольному співвідношенні компонентів)

Зразок		К-1	К-2	К-3	К-4	К-5	К-6	К-7	К-8	К-9	К-10	К-11
Акрилатні мономери	ДЕАЕМ	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	МБАА	5	5	5	5	-	-	-	-	-	-	-
	ЕГДМА	-	-	-	-	5	5	5	5	5	5	5
Мономерні залишки у складі β -ЦД похідних	(Мал) ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
	(Мал) ₅	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
	(Мал) ₈	-	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-
	(Ак) ₇	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Ак) ₈	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-
	(Мет) ₅	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
	(Мет) ₈	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
	(Мал-Ак) ₈	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1

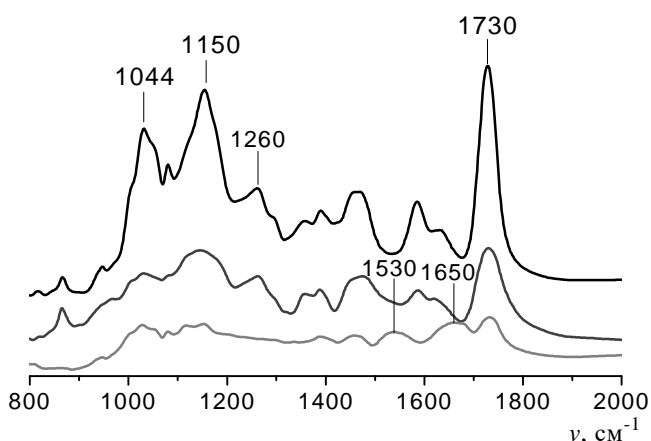


Рис. 6. ІЧ-спектри кополімерів β -ЦД:
1 – К-4; 2 – К-7; 3 – К-11.

В ІЧ-спектрах кополімерів β -ЦД присутні смуги поглинання характерні С–О-групам глюкозидного кільця β -ЦД ($\nu = 1044 \text{ cm}^{-1}$) та мономерам, що входять до складу кополімеру. Для ЕГДМА характерні смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}} = 1730 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O}} = 1158 \text{ cm}^{-1}$, 1260 cm^{-1} , ДЕАЕМ характеризують смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}} = 1730 \text{ cm}^{-1}$, складноетерного $\nu_{\text{C-O}} = 1150 \text{ cm}^{-1}$, 1240 cm^{-1} та деформаційні коливання що ідентифікують МБАА – $\nu_{\text{NH}} = 1530 \text{ cm}^{-1}$ і $\nu_{\text{C-O}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$. (рис. 6).

Згідно з даними ДСК (рис. 7) на кривій 1 для метакрилатного полімеру (МП), який не містить у своєму складі β -ЦД, спостерігається ендотермічний перехід в межах від 0 до 50 °С, який можна віднести до його розклування; для всіх кополімерів, синтезованих на основі β -ЦД, спостерігали більш інтенсивний ендотермічний перехід в межах від 0 до 70 °С, який можна пов'язати не тільки з розклуванням акрилатної складової, а й з наявністю кристалізаційної води в похідних β -ЦД, тому на термограмі другого прогріву для всіх інших кополімерів має місце незначний ендотермічний перехід, який можна віднести до розклування акрилатної складової.

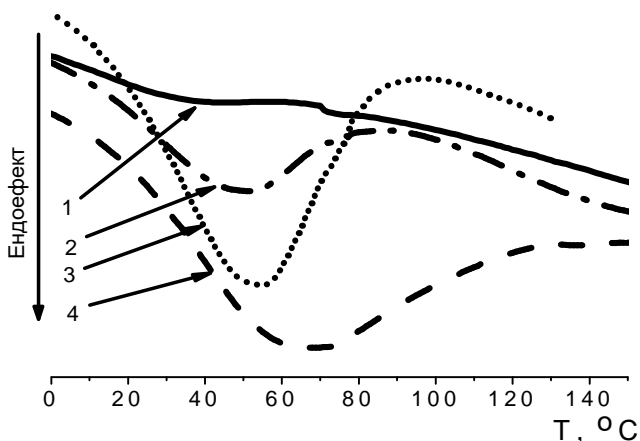


Рис. 7. Калориметричні криві кополімерів β -ЦД та МП: 1 – метакрилатний полімер (МП); 2 – К-6; 3 – К-11; 4 – К-8.

деструкцією β -ЦД (розкладом вище 300°C), для синтезованих зразків значно уширюється та для деяких кополімерів досягає значення 450°C . Таким чином, показано, що одержані кополімери характеризуються кращою термо стійкістю порівняно з β -ЦД та метакрилатним кополімером.

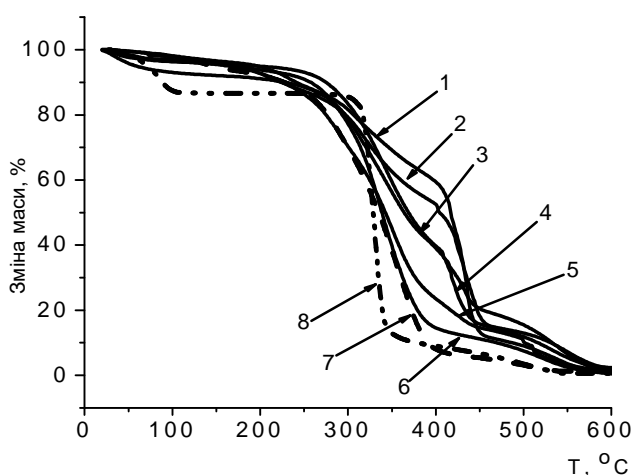


Рис. 8. Термогравіметричні криві β -ЦД, кополімерів на основі β -ЦД та МП: 1 – К-6; 2 – К-5; 3 – К-7; 4 – К-8; 5 – К-11; 6 – К-10; 7 – МП; 8 – β -ЦД.

На рисунку 8 наведено криві ТГА. Згідно з літературними даними для β -ЦД характерні три області втрати ваги при його нагріванні. Перша область – це область температур від кімнатної до 100°C і зв'язана вона із дегідратацією кристалогідратів β -ЦД (втрата ваги до 13%). Для синтезованих кополімерів дана область звужується до 80°C , однак втрата ваги є меншою, досягає значення від 5 до 8%. Друга область – область постійної ваги при нагріванні від 100°C до 300°C , майже не відрізняється для кополімерів; третя область – різка втрата ваги при нагріванні вище 300°C , що зв'язується з

деструкцією β -ЦД (розкладом вище 300°C), для синтезованих зразків значно уширюється та для деяких кополімерів досягає значення 450°C . Таким чином, показано, що одержані кополімери характеризуються кращою термо стійкістю порівняно з β -ЦД та метакрилатним кополімером.

Надмолекулярну структуру синтезованих похідних β -ЦД та кополімерів на їх основі було досліджено також методами широко- і малокутового розсіювання рентгенівських променів. Встановлено, що на відміну від β -ЦД, який є висококристалічним макроциклічним олігосахаридом із рівнем кристалічності близько 85%, зразки похідних β -ЦД мають аморфно-кристалічну структуру, відсоток кристалічності котрих не перевищує 15%. Сітчасті полімери на основі малеїнатних похідних β -ЦД мають аморфно-кристалічну структуру, а полімери, до складу яких входять метакрилатні похідні β -ЦД – аморфну.

Фотодеструкція метилоранжу у присутності кополімерів β -ЦД та TiO_2

Наступним етапом було дослідження впливу синтезованих кополімерів β -ЦД на фотодеградацію МО в присутності TiO_2 . Дослідження проводили аналогічно таким для похідних β -ЦД. На рис. 9 наведено криві залежності швидкості фотодеградації МО у присутності різних зразків кополімерів β -ЦД та TiO_2 . Як видно, фотодеградація МО найкраще відбувається на зразках К-1, К-4, К-5, К-6, К-7, К-11. Швидкість фотодеградації барвника в присутності цих добавок збільшується в 2,5–3 рази порівняно з іншими.

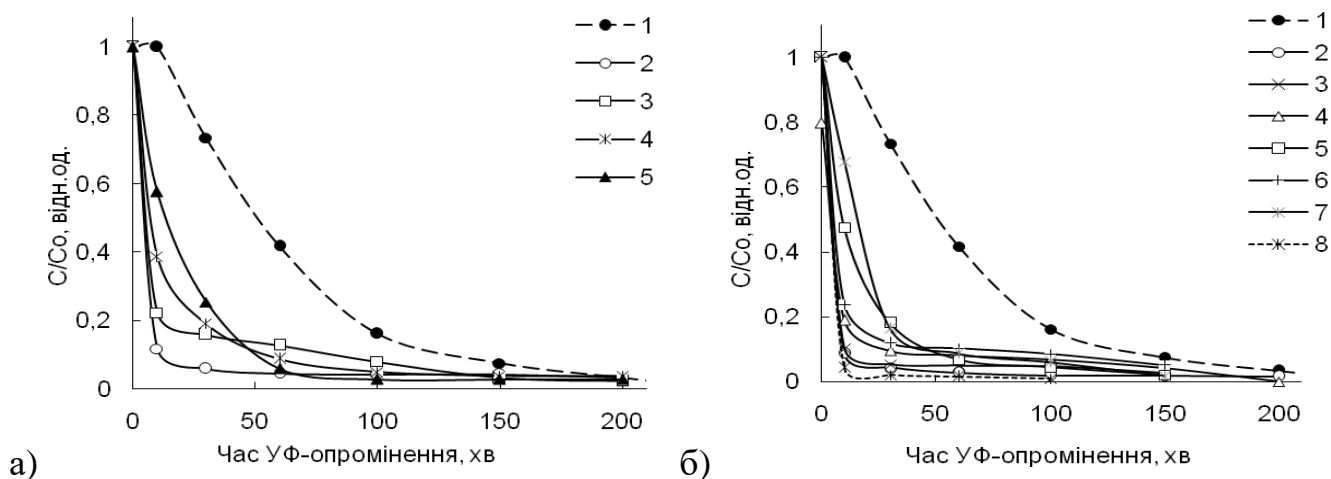


Рис. 9. Фотодеградація МО у присутності TiO_2 та кополімерів β -ЦД: а) на основі β -ЦД похідних, ДЕАЕМ та МБАА: 1 – TiO_2 (без добавок); 2 – К-1; 3 – К-2; 4 – К-3; 5 – К-4; б) на основі β -ЦД похідних, ДЕАЕМ та ЕГДМА: 1 – TiO_2 (без добавок); 2 – К-5; 3 – К-6; 4 – К-7; 5 – К-8; 6 – К-9; 7 – К-10; 8 – К-11.

Попередні експерименти показали, що при використанні похідних β -ЦД повне знебарвлення МО відбувалося протягом 1,5 – 2,5 год, а використання синтезованих кополімерів дозволяє скоротити тривалість фотодеструкції барвника до 1 години. Слід відмітити, що полімери, до складу яких входять такі мономери як ДЕАЕМ та ЕГДМА, більш ефективно впливають на процес фотодеструкції МО ніж ті, що містять ДЕАЕМ та МБАА.

Сорбційні властивості кополімерів на основі β -ЦД

Паралельно з фотодеградацією МО відбувається його сорбція на поверхні TiO_2 і доданих кополімерів β -ЦД. Тому важливо було дослідити ефективність адсорбції (А) барвника синтезованими сполуками.

На рис. 10 показано, що найкращу сорбційну здатність мають зразки К-1, К-2, К-5, К-6, К-8, К-9, К-11: адсорбція за добу знаходилась в межах від 80 до 95 %.

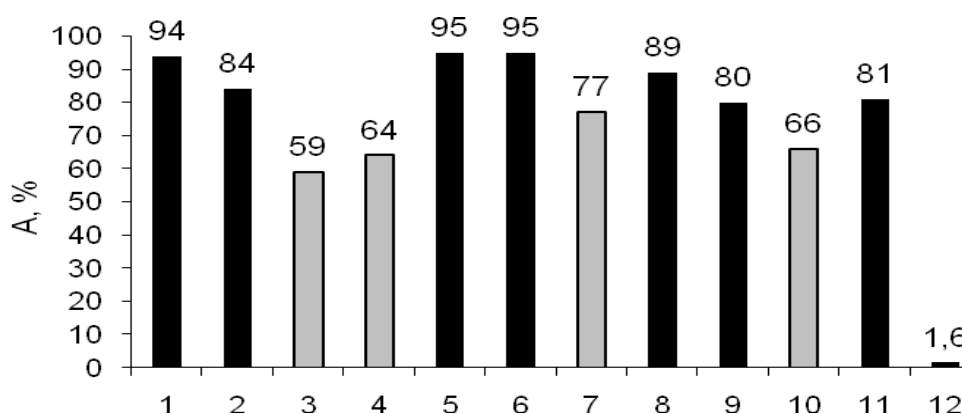


Рис. 10. Сорбційні властивості кополімерів β -ЦД: 1 – К-1; 2 – К-2; 3 – К-3; 4 – К-4; 5 – К-5; 6 – К-6; 7 – К-7; 8 – К-8; 9 – К-9; 10 – К-10; 11 – К-11; 13 – TiO_2 .

Зразки К-3, К-4, К-7, К-10 мають дещо нижчі значення величини А – вони коливаються в межах 59-77 %. Також встановлено, що частинки TiO_2 майже не сорбують МО – його концентрація практично не змінювалася.

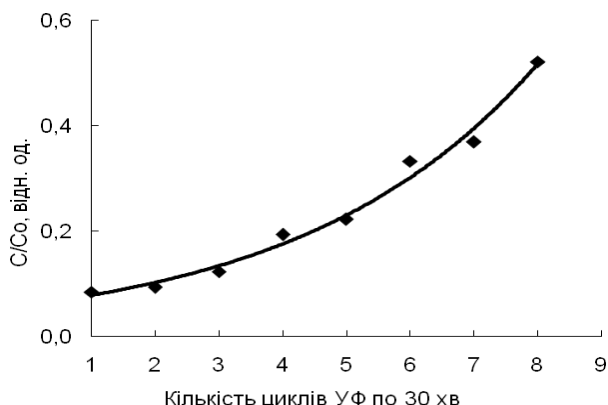


Рис. 11. Швидкість фотодеградації МО в присутності зразка К-5 після 8-ми циклів використання.

З метою дослідження практичного застосування кополімерів, важливо було перевірити можливість їх багаторазового використання для фотодеструкції. Для цього фотодеструкцію МО у присутності К-5 та TiO_2 проводили в декілька циклів, тобто, до опроміненого розчину через кожні 30 хв додавали нову порцію МО, при цьому наважку К-5 залишали незмінною (рис. 11). Отримані результати свідчать про те, що зразок К-5 зберігає здатність ефективно впливати на швидкість фотодеструкції барвника навіть після восьми циклів його використання.

Дослідження ефективності впливу кополімерів β -ЦД на фотодеструкцію інших барвників

Для перевірки ефективності впливу кополімерів на фотодеструкцію інших барвників, а саме: крезолового червоного (КЧ), фенолфталеїну (ФФ) та метиленового синього (МС), використовували зразки К-1, К-4, К-6, К-8 та К-11, які виявилися найбільш ефективними для фотодеструкції МО. Експеримент проводили аналогічно такому для МО.

Як видно з рис. 12, досліджувані кополімери суттєво пришвидшують фотодеградацію всіх барвників. Для фотодеструкції КЧ (12а) найефективнішими виявились К-6 та К-11, а зразки К-1, К-4 та К-5 показали майже однаковий вплив на перебіг досліджуваного процесу. Найефективнішими зразками для деградації ФФ є К-6 та К-8: швидкість процесу знебарвлення у їх присутності зросла більш ніж в 4 рази, дещо меншу активність мають зразки К-1, К-4 (12б).

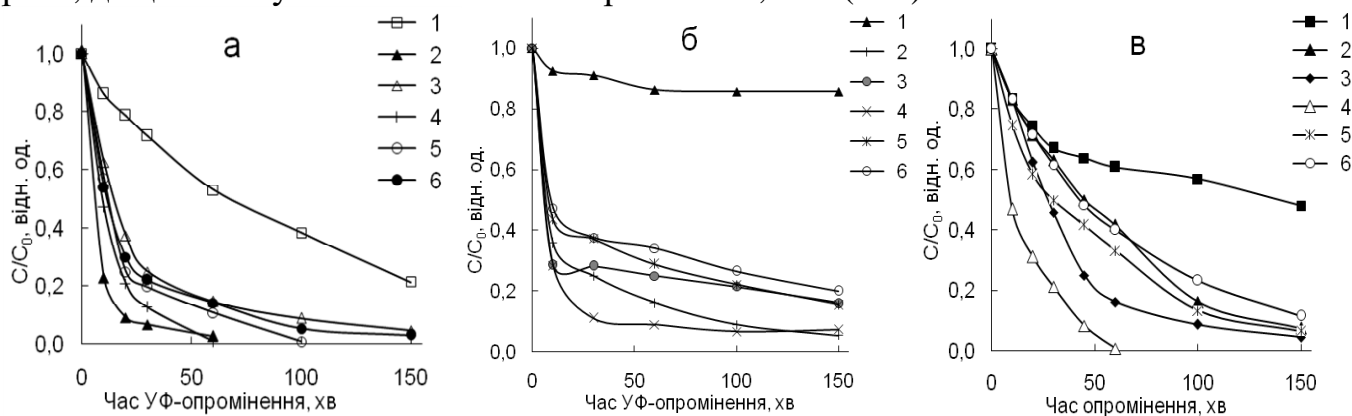


Рис. 12. Фотодеструкція барвників у присутності TiO_2 та кополімерів β -ЦД: а) КЧ: 1 – TiO_2 (без добавок); 2 – К-6; 3 – К-4; 4 – К-11; 5 – К-8; 6 – К-1; б) ФФ: 1 – TiO_2 (без добавок); 2 – К-11; 3 – К-8; 4 – К-6; 5 – К-1; 6 – К-4; в) МС: 1 – TiO_2 (без добавок); 2 – К-4; 3 – К-8; 4 – К-6; 5 – К-11; 6 – К-1.

Для фотодеградації МС, так як і для двох попередніх барвників, найефективнішими кополімерами виявились К-6 та К-11, а меншу ефективність, аналогічну ФФ, показали К-1 та К-4 (12в).

З отриманих результатів витікає, що фотодеструкції досліджуваних барвників найкраще сприяють зразки на основі малеїнатних та малеїнато-акрилатних похідних β -ЦД, ДЕАЕМ та ЕГДМА.

Фотодеградація бісфенолу А з використанням кополімерів на основі β -ЦД

Відомо, що бісфенол А (БФА) є одним з основних забруднювачів навколишнього середовища. Тому його деструкція, безпосередньо у водних ресурсах, є досить важливою та актуальною проблемою. З цією метою було здійснено перевірку впливу отриманих кополімерів на фотодеструкцію (Ф) БФА. Експеримент виконували аналогічно експерименту для МО, у присутності зразку К-11. Кінцеві концентрації БФА визначали методом УФ-спектроскопії.

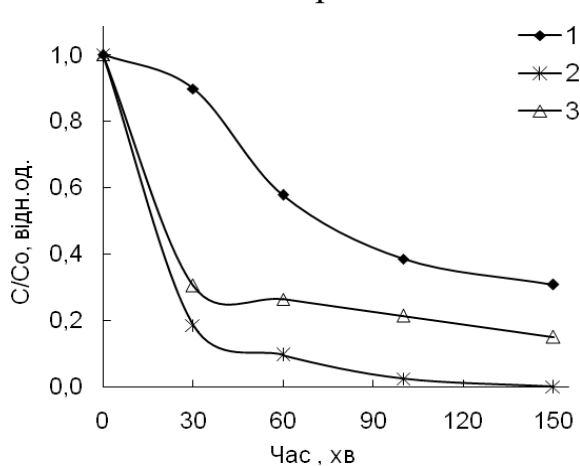


Рис. 13. Фотодеградація (Ф) та кінетика сорбції (А) БФА: 1– TiO_2 (без добавок); 2 – $\text{A}_{\text{K-11}}$; 3 – $\text{F}_{\text{K-11}}$.

Оскільки фотодеградація БФА відбувається одночасно з його сорбцією, то для визначення внеску сорбційної здатності К-11 у процес деструкції вивчали також і кінетику сорбції (А) цієї сполуки. Як видно з рис. 13, швидкість фотодеградації БФА зростає в 3 рази з використанням К-11 в порівнянні з TiO_2 . Також, слід підкреслити, що К-11 характеризується високою сорбційною здатністю.

Таким чином, показано, що К-11 та інші кополімери β -ЦД є ефективними для деструкції БФА.

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВІСНИМИ КОПОЛІМЕРАМИ

Наступним етапом вдосконалення процесу фотодеструкції органічних барвників у присутності TiO_2 була модифікація останнього шляхом прищеплення на його поверхню β -ЦД-вмісних кополімерів, що внаслідок комплексної дії TiO_2 разом з полімерним шаром забезпечує більш ефективно використання фотокаталізатора.

Модифікацію поверхні TiO_2 проводили двома шляхами (рис. 14): за першим – синтезували похідні β -ЦД, а саме: триетоксисилілпропілуретан- β -ЦД-малеїнати (ТЕСПУ- β -ЦД-Мал) з реакційноздатними кремнійорганічними та ненасиченими групами, якими потім здійснювали апретування поверхні TiO_2 (Iа) з подальшим утворенням зшитого полімеру (II); за другим – на першій стадії проводили прищеплення ненасичених мономерів з реакційноздатними кремнійорганічними групами (триметоксисилілпропілметакрилатів – ТСПМ) на поверхню TiO_2 (Iб) з подальшою кополімеризацією останніх з ненасиченими похідними β -ЦД та метакрилатними мономерами для утворення зшитих полімерів (II).

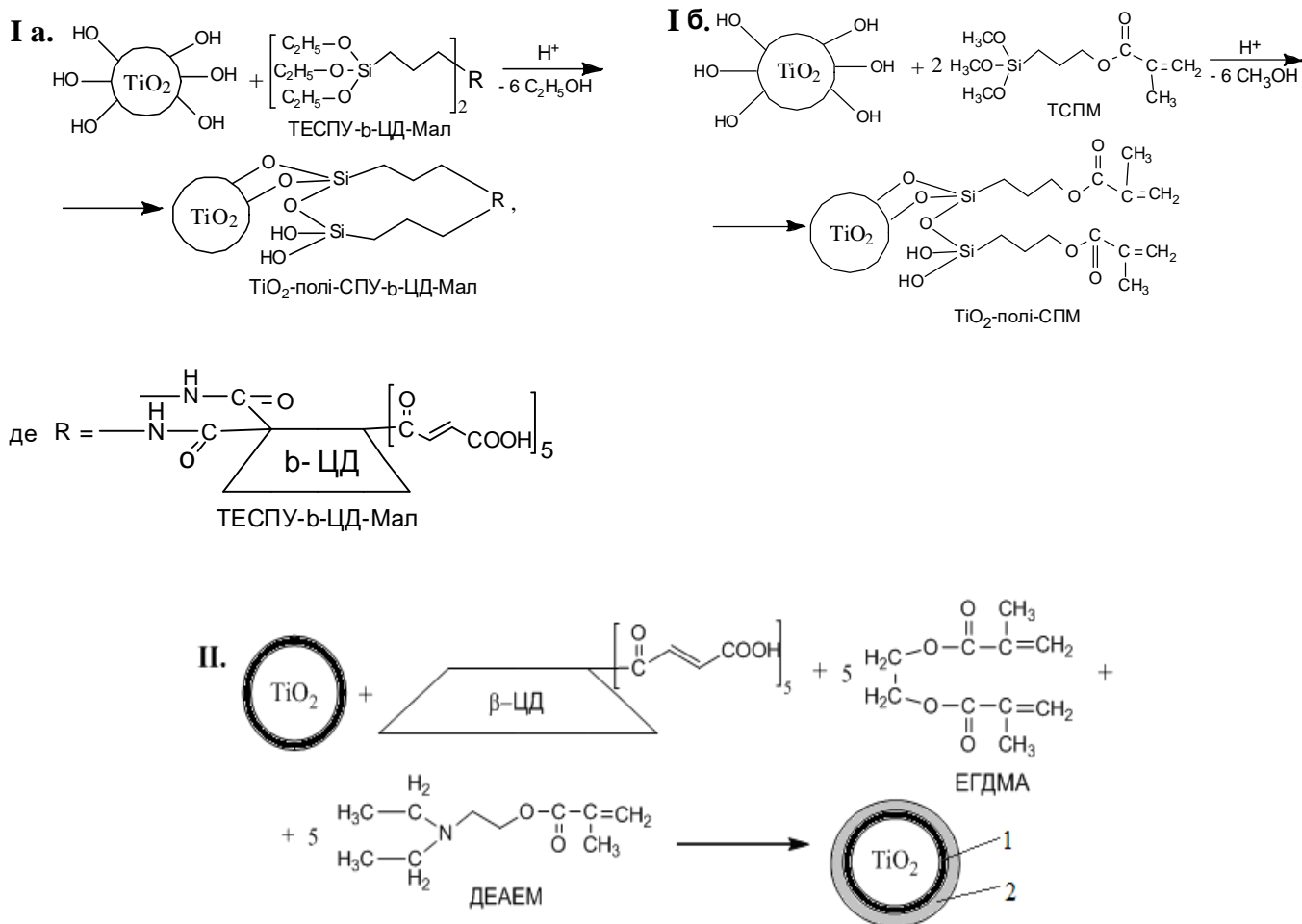


Рис. 14. Схема синтезу модифікованого TiO_2 : I – стадія апретування TiO_2 ; II – стадія отримання основного полімерного шару, де 1 – апретний шар, 2 – полімерний шар.

Хімічний склад та співвідношення компонентів зразків модифікованого TiO_2 представлений у таблиці 3.

Таблиця 3

Склад зразків модифікованого TiO_2

Зразок модифікованого TiO_2	Апретний шар		Основний (полімерний) шар
	% шару апрету	Якісний склад	
М-1	1	ТЕСПУ- β -ЦД(Мал) ₅	β -ЦД(Мал) ₅ : ДЕАЕМ: ЕГДМА = 1 : 8 : 2
М-2	1	ТЕСПУ- β -ЦД(Мал) ₅	β -ЦД(Мал) ₅ : ДЕАЕМ: ЕГДМА = 1 : 5 : 5
М-3	1	ТСПМ	– // –
М-4	2	ТСПМ	– // –

Хімічну будову проміжних та кінцевих продуктів реакції було досліджено методом ІЧ-спектроскопії. Після проведення модифікації TiO_2 кремнійорганічними полімерами на ІЧ-спектрі з'являється плече в області 940 см^{-1} , яке характеризує Ti-O-Si зв'язки. Смуги поглинання валентних коливань Ti-O-Ti зв'язків знаходяться в межах від 450 до 800 см^{-1} (рис. 15). На спектрі модифікованого TiO_2 , на відміну від вихідного TiO_2 , з'являються характерні смуги поглинання, що притаманні як групам β -ЦД, а саме: $\nu = 1044\text{ см}^{-1}$ відноситься як до коливань C-O груп глюкозидного кільця β -ЦД, так і групам мономерів, що входять до складу кополімеру, а саме ЕГДМА (смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}} = 1730\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O}} = 1158\text{ см}^{-1}$, 1260 см^{-1}) та ДЕАЕМ (смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}} = 1730\text{ см}^{-1}$, складно-етерного $\nu_{\text{C-O}} = 1150\text{ см}^{-1}$, 1240 см^{-1}). Наявність даних смуг у спектрі модифікованого TiO_2 свідчить про прищеплення полімеру на його поверхню.

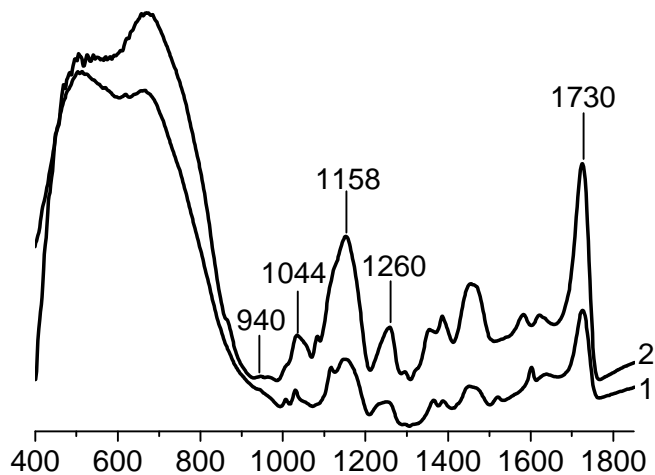


Рис. 15. ІЧ-спектри модифікованого TiO_2 : 1 – М-2; 2 – М-3.

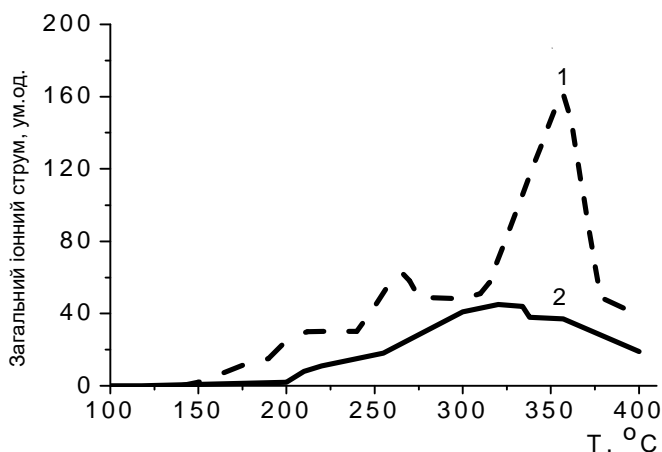


Рис. 16. Температурна залежність загального йонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: МС (1); М-3 (2).

Прищеплення полімеру на поверхню TiO_2 також підтверджується даними піролітичної мас-спектрометрії. Як бачимо на рис. 16, загальний йонний струм виділення летких продуктів термодеструкції механічної суміші (МС) (крива 1) має три стадії з максимумами виділення летких компонентів при 200 , 250 та 361 °C і загальним іонним струмом (J) відповідно 25 , 44 та 149 ум. од. Тоді як термодеструкція модифікованого зразка М-3 починається при 200 °C , тобто на 50 °C вище, ніж для механічної суміші, при цьому показник J становить лише 2 ум. од. (крива 2).

Прищеплення полімеру на поверхню TiO_2 також підтверджується даними піролітичної мас-спектрометрії. Як бачимо на рис. 16, загальний йонний струм виділення летких продуктів термодеструкції механічної суміші (МС) (крива 1) має три стадії з максимумами виділення летких компонентів при 200 , 250 та 361 °C і загальним іонним струмом (J) відповідно 25 , 44 та 149 ум. од. Тоді як термодеструкція модифікованого зразка М-3 починається при 200 °C , тобто на 50 °C вище, ніж для механічної суміші, при цьому показник J становить лише 2 ум. од. (крива 2).

Особливості фотодеградації та сорбції МО в присутності модифікованого TiO_2

Для дослідження фотодеградації МО були використані синтезовані зразки модифікованого TiO_2 (М-1, М-2, М-3 та М-4) (табл. 3). Слід відмітити, що синтезовані зразки, які містять у складі апретного шару β -ЦД (М-1, М-2) є більш ефективними порівнянно з М-3 та М-4, які його не містять. Встановлено, що збільшення кількості апретного шару негативно позначається на ефективності впливу модифікованого TiO_2 на перебіг фотодеструкції (рис. 17).

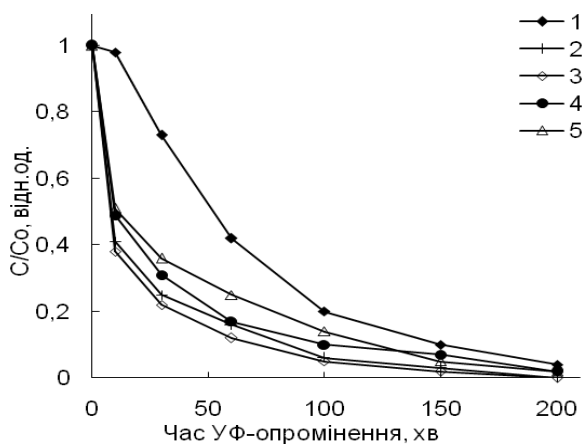


Рис. 17. Вплив модифікованого TiO_2 на фотодеградацію MO: 1 – TiO_2 ; 2 – M-1; 3 – M-2; 4 – M-3; 5 – M-4.

Отримані результати досліджень свідчать про те, що для зразків модифікованого TiO_2 , які містять у складі апретного шару β -ЦД, а саме M-1, M-2 характерна більша сорбційна здатність (~ у 2 рази) порівнянно з M-3 та M-4. Збільшення апретного шару з 1 до 2 % для M-3, M-4 не впливає на ефективність сорбції MO.

Отримані результати досліджень свідчать про те, що при використанні модифікованих зразків TiO_2 швидкість фотодеструкції барвника зростає в 2 рази порівняно із застосуванням вихідного TiO_2 .

Паралельно з фотодеградацією MO відбувається його адсорбція поверхневим полімерним шаром модифікованого TiO_2 . Як видно з рис. 18, TiO_2 не сорбує MO – значення його концентрації майже не змінювалась протягом доби. Тоді як, сорбційна здатність зразків модифікованого TiO_2 порівнянно з немодифікованим на порядок більша.

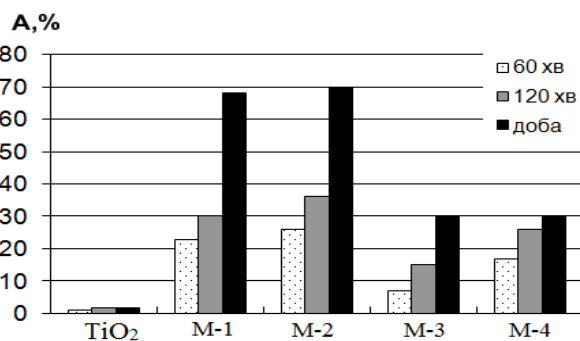


Рис. 18. Сорбційні властивості модифікованого TiO_2 .

ВИСНОВКИ

Аналіз літературних даних показав, що β -циклодекстрин є перспективним для використання у процесах фотодеградації органічних забруднювачів довкілля. У цій роботі синтезовано ненасичені похідні β -ЦД та кополімери на їх основі з метакрилатними мономерами, визначено їхні фізико-хімічні характеристики. Перевірено ефективність впливу синтезованих сполук на фотодеструкцію барвників і бісфенолу А в присутності TiO_2 . Проведено модифікацію TiO_2 шляхом прищеплення на його поверхню кремнійорганічних апретів з подальшим утворенням зшитого β -ЦД-вмісного кополімеру. Результати підсумовано у висновках, наведених нижче.

1. Вперше синтезовано похідні β -ЦД, що відрізняються хімічною будовою функціональних груп, зокрема триетоксисилілпропілуретанові похідні з малеїнатними групами синтезовані шляхом взаємодії β -ЦД, ТЕСПІ та малеїнового ангідриду, а малеїнатно-акрилатні похідні – шляхом послідовного ацилювання ОН-груп β -ЦД акрилоїл хлоридом і малеїновим ангідридом.

2. Розроблено спосіб синтезу β -циклодекстриновмісних кополімерів, в основі якого лежить взаємодія синтезованих малеїнатних, акрилатних і метакрилатних похідних β -ЦД з метакрилатними мономерами, у комбінації: ДЕАЕМ та ЕГДМА

або ДЕАЕМ та МБАА. Показано, що всі синтезовані кополімери термостійкі до 223 °С.

3. Отримано модифіковані зразки TiO_2 двох типів, що відрізняються хімічною будовою апретного шару. Перший тип отримано шляхом апретування поверхні TiO_2 синтезованим ТЕСПУ- β -ЦД-Мал, а другий тип – триметоксисилілпропілметакрилатом. Утворення полімерного шару на поверхні апретів здійснювали шляхом кополімеризації останніх з β -ЦД(Мал)₅, ДЕАЕМ та ЕГДМА.

4. Показано, що використання у присутності TiO_2 синтезованих похідних β -ЦД дозволяє підвищити швидкість фотодеградації метилоранжу в 2 рази, а застосування кополімерів β -ЦД – в 4 рази, порівняно з використанням лише TiO_2 . Виявлено, що отримані кополімери можна багаторазово використовувати для фотодеструкції ряду органічних сполук (до 10 циклів).

5. Встановлено, що β -циклодекстриновмісні кополімери характеризуються високою сорбційною здатністю щодо досліджуваних забруднювачів довкілля. Показано, що при використанні синтезованих кополімерів концентрації досліджуваних барвників у розчинах впродовж доби знижуються більше ніж на 80%.

6. Виявлено, що модифікація поверхні TiO_2 кополімерами на основі β -ЦД підвищує його фотокаталітичну активність в 2-3 рази, порівняно з вихідним TiO_2 у процесі фотодеградації метилоранжу. Встановлено, що зразки модифікованого TiO_2 , які містять у складі апретного шару β -ЦД є вдвічі ефективнішими сорбентами, а також характеризуються в 1,5 рази вищою фотокаталітичною активністю, ніж зразки, до складу апрету яких β -ЦД не входить. Показано, що розроблені модифіковані фотокаталізатори можуть бути ефективними в процесах очищення водних ресурсів від органічних забруднювачів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Фотокаталітична деградація органічних сполук з використанням діоксиду титану та циклодекстринів / С. В. Рябов, С. І. Сінельников, О. А. Опанасенко // Полімерний журнал. – 2013. – Т. 35, № 2. – С. 126–132.

Внесок дисертантки: здійснювала аналіз літератури, брала участь у написанні статті.

2. Вплив різних факторів на процес фотодеградації метилоранжу в присутності діоксиду титану та похідних β -циклодекстрину / О. А. Опанасенко, С. В. Рябов, С. І. Сінельников, Ю. Ю. Керча // Доповіді НАН України. – 2014. – № 1. – С. 130–135.

Внесок дисертантки: одержання об'єктів дослідження, участь в обговоренні результатів та написанні статті.

3. Вплив дії УФ-опромінення на хімічні перетворення β -циклодекстрину у присутності діоксиду титану / О. А. Опанасенко, С. І. Сінельников, В. В. Бойко, С. В. Рябов // Полімерний журнал. – 2014. – Т. 36, № 1. – С. 98–101.

Внесок дисертантки: проведення експерименту, участь в обговоренні результатів, оформлення статті.

4. Синтез і властивості зшитих β -циклодекстрин-вмісних кополімерів та їхня роль у фотокаталітичних процесах / О. А. Опанасенко, С. В. Рябов, С. І. Сінельников

// Український хімічний журнал. – 2014. – 80, № 5-6. – С. 58–63.

Внесок дисертантки: участь в одержанні полімерів, дослідження зразків, участь в обговоренні результатів, оформлення статті.

5. Циклодекстринвмісні кополімери – синтез, властивості та застосування у процесах фотокаталізу / О. А. Опанасенко, С. І. Сінельников, С. В. Рябов, Ю. Ю. Керча // Доповіді НАН України. – 2014. – № 8. – С. 103–108.

Внесок дисертантки: участь в одержанні полімерів, дослідження зразків, участь в обговоренні результатів, оформлення статті.

6. Особливості структури зшитих β -циклодекстринвмісних кополімерів та їх сорбційна здатність / В. І. Штомпель, С. В. Рябов, С. І. Сінельников, О. А. Опанасенко // Український хімічний журнал. – 2015. – Т. 81, № 3. – С. 64 – 69.

Внесок дисертантки: участь в одержанні об'єктів досліджень, обговоренні результатів.

7. Дослідження діоксиду титану модифікованого β -циклодекстринвмісними полімерами методом піролітичної мас-спектрометрії / О. А. Опанасенко, С. В. Рябов, С. І. Сінельников, В. В. Бойко, В. І. Бортницький // Полімерний журнал. – 2015. – Т. 37, № 1. – С. 54–59.

Внесок дисертантки: участь в одержанні та дослідженні зразків, участь в обговоренні результатів, оформлення статті.

8. Синтез та властивості діоксиду титану, модифікованого β -циклодекстринвмісними полімерами / Опанасенко О. А., Рябов С. В., Сінельников С. І., Лаптії С. В. // Український хімічний журнал. – 2015. – Т. 81, № 7. – С. 68-73.

Внесок дисертантки: участь в одержанні та дослідженні зразків, участь в обговоренні результатів, оформлення статті.

9. О. А. Опанасенко, С. І. Сінельников, С. В. Рябов Фотокаталітична деградація метилоранжу з використанням діоксиду титану та різних похідних β -циклодекстрину // Сьома всеукраїнська наукова конференція з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 11–14 березня 2013 р.: тези доповідей. – Донецьк, 2013. – С. 149.

10. О. А. Опанасенко, С. В. Рябов, С. І. Сінельников Фотокаталітична деградація забруднювачів доквілля з використанням модифікованих циклодекстринів // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні», 15–17 травня 2013 р.: тези доповідей. – Київ, 2013. – С. 132–133.

11. О. А. Опанасенко, С. В. Рябов, С. І. Сінельников Дослідження фотокаталітичних процесів за участю функціоналізованих похідних циклодекстрину // XIV наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013», 26–29 травня 2013 р.: тези доповідей. – Львів, 2013. – С. 19.

12. О. Опанасенко, S. Riabov, S. Sinelnikov Research of photocatalytic processes involving functionalized derivatives of cyclodextrins // VII Scientific International Conference in Chemistry «Kyiv-Toulouse», 2 – 7 червня 2013 р.: тези доповідей. – Київ, 2013. – С. 191.

13. О. А. Опанасенко, С. В. Рябов, С. І. Сінельников Вплив різних факторів на процес фотодеструкції метилоранжу в присутності TiO_2 та похідних β -циклодекстрину // XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук ВМС

– 2013, 7 – 10 жовтня 2013 р.: тези доповідей. – Київ, 2013. – С. 506.

14. Опанасенко О. А., Сінельніков С.І., Рябов С.В. Вплив циклодекстрин-вмісних кополімерів на фотодеградацію метилоранжу // Восьма Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 17–20 березня 2014 р.: тези доповідей. – Донецьк, 2014. – С.147.

15. О. А. Опанасенко, С. В. Рябов, С. І. Сінельніков Використання зшитих β -циклодекстрин-вмісних кополімерів для фотодеструкції // VII міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтобазо-переробній та нафтохімічній промисловості», 19–24 травня 2014 р.: тези доповідей. – Львів, 2014. – С. 192.

16. О. Оpanasenko, S. Riabov, S. Sinelnikov The effect of β -cyclodextrin and its water-soluble derivatives on methyl orange photodestruction // The 6-th International Conference PLMMP – 2014, 23–27 травня 2014 р.: тези доповідей. – Kyiv, 2014. – С.141.

17. О. А. Опанасенко, С. І. Сінельніков, С. В. Рябов Сорбція метилоранжу у воді зшитими β -ЦД-вмісними кополімерами // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 9–11 квітня 2015 р.: тези доповідей. – Київ, 2014. – С. 191.

18. Опанасенко О. А., Рябов С. В., Сінельніков С. І. Вплив β -циклодекстрин-вмісного кополімеру на фотодеструкцію бісфенолу А // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених присвячена 85-річчю ДВНЗ УДХТУ «Хімія та сучасні технології», 27-29 квітня 2015 р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 81.

19. Radchenko O.A., Sinelnikov S.I., Riabov S.V. Sorption of cresol red from water by crosslinked β -cyclodextrin-containing copolymers // Міжнародному науковому конгресі «Сучасні напрямки в хімії, біології, фармації та біотехнології», 29 вересня – 2 жовтня 2015 р.: тези доповідей. – Львів, 2015. – С.86.

АНОТАЦІЯ

Радченко О. А. Синтез та властивості циклодекстриновмісних олігомерів та полімерів, їхній вплив на процеси фотокаталітичної деструкції забруднювачів довкілля. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 — хімія високомолекулярних сполук. — Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2015.

Дисертацію присвячено створенню нових похідних β -циклодекстрину та кополімерів на їх основі, а також модифікації поверхні фотокаталізатора – TiO_2 . Основним напрямком застосування синтезованих сполук є їх використання в якості фотокаталітичних добавок у процесах очищення водних ресурсів від органічних забруднювачів.

Було перевірено ефективність впливу отриманих сполук на фотодеградацію різних барвників та бісфенолу А, а також досліджено сорбційні властивості модифікованого TiO_2 та кополімерів на основі β -циклодекстрину. Показано, що похідні β -циклодекстрину та кополімери на їх основі пришвидшують

фотодеструкцію органічних речовин в 2,5 – 4 рази. Встановлено, що отримані кополімери можна багаторазово використовувати для деструкції барвників.

Здійснено синтез зразків модифікованого TiO_2 , шляхом прищеплення на його поверхню кремнійорганічних похідних з наступною полімеризацією з метакрилатними мономерами та функціоналізованим β -циклодекстрином. Встановлено, що модифікація поверхні фотокаталізатора дає змогу позбавитися недоліка стосовно видалення відпрацьованої добавки із водного середовища та підвищує його фотокаталітичну активність.

Отримані результати свідчать про те, що синтезовані сполуки є досить перспективними для використання в процесах очищення водних ресурсів від органічних забруднювачів довкілля.

Ключові слова: β -циклодекстрин, діоксид титану, кополімер, фотодеградація, сорбція, УФ-опромінення, модифікація, органічні забруднювачі довкілля.

SUMMARY

Radchenko O. A. Synthesis and properties of cyclodextrin-containing oligomers and polymers and their impact on processes of environmental pollutants photocatalytic degradation. — Manuscript.

Thesis for scientific degree of Candidate of science (Philosophy Doctor) in speciality 02.00.06 — macromolecular chemistry. — Institute of Macromolecular Chemistry the NAS of Ukraine, Kyiv, 2015.

The thesis is devoted to the creation of new β -cyclodextrin derivatives, copolymers based on them and surface modification of photocatalyst – titanium dioxide. The main direction of the synthesized compounds application is their use as additives in photocatalytic water purification process of organic pollutants.

It has been verified effective influence of obtained compounds on the photodegradation of various dyes and bisphenol A, and has been studied sorption properties of the modified TiO_2 and copolymers based on β -cyclodextrin. It was shown that β -cyclodextrin derivatives and copolymers based on them accelerate organic substances photodestruction in 2,5– 4 times. It was established that the obtained copolymers can be repurposed for degradation of dyes.

The samples of modified TiO_2 by grafting on it's surface silicon derivatives with following polymerization with methacrylate monomers and functionalized β -cyclodextrin were synthesized. It was established that the photocatalyst surface modification eliminates the disadvantage of removing spent additives from water and increases its photocatalytic activity.

The results indicate that the synthesized compounds are promising for their using in the water purification from organic environmental pollutants.

Key words: β -cyclodextrin, titanium dioxide, copolymer, photodegradation, sorption, UV-irradiation, modification, organic environment pollutants.

АННОТАЦИЯ

Радченко Е. А. Синтез и свойства циклодекстринсодержащих олигомеров и полимеров и их влияние на процессы фотокаталитической деструкции загрязнителей окружающей среды. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. – Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2015.

Диссертация посвящена созданию новых производных β -циклодекстрина и сополимеров на их основе, а также модификации поверхности фотокатализатора – диоксида титана. Основным направлением применения синтезированных соединений является их использование в качестве фотокаталитических добавок в процессах очистки водных ресурсов от органических загрязнителей.

Была проверена эффективность влияния полученных соединений на фотодegradацию различных красителей и бисфенола А, а также исследованы сорбционные свойства модифицированного TiO_2 и сополимеров на основе β -циклодекстрина. Исходя из полученных данных можно утверждать, что производные β -циклодекстрина и сополимеры на их основе имеют положительное влияние на прохождение фотодеструкции органических загрязнителей, ускоряя этот процесс в 2,5 – 4 раза.

Следует отметить, что сополимеры на основе диетиламиноэтилметакрилата, этиленгликольдиметакрилата и малеинатов β -циклодекстрина продемонстрировали самую высокую эффективность воздействия на процесс фотодegradации исследуемых веществ. Определение оптимальной концентрации добавки производного β -ЦД, показало, что начиная с концентрации 4 моль/л для всех исследуемых веществ скорость фотодеструкции красителей почти не меняется. Также показано, что полученные сополимеры можно многократно использовать для деструкции красителей.

Осуществлен синтез образцов модифицированного TiO_2 , путем привития на его поверхность кремнийорганических производных с последующей полимеризацией с метакрилатными мономерами и функционализированием β -циклодекстрином. Установлено, что модификация поверхности фотокатализатора позволяет ликвидировать недостаток касающийся удаления отработанной добавки из водной среды и повышает его фотокаталитическую активность. Полученные результаты свидетельствуют о том, что синтезированные соединения являются весьма перспективными для использования в процессах очистки водных ресурсов от органических загрязнителей окружающей среды.

Ключевые слова: β -циклодекстрин, диоксид титана, сополимер, фотодegradация, сорбция, УФ-облучение, модификация, органические загрязнители окружающей среды.

Підписано до друку 07.12.15р. Формат 60x90/16
Ум. друк. арк. 0,9. Обл-вид. арк 0,9
Наклад 100 прим. Замовлення № 226
Віддруковано на різнографі в видавничому центрі “Принт-центр”
04053, м. Київ, вул. Артема, 26А
Тел./факс: 486-50-88, 332-41-10, 277-40-16
<http://www.printc.com.ua>. E-mail printcentr@ukr.net