

УДК 54.057:543-414:547.4

С.М. Кобилінський, В.І. Штомпель, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча

СТРУКТУРА І СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПЕКТИНУ ТА ПОЛІЕТИЛЕНІМІНУ

Методами рентгеноструктурного аналізу та ІЧ-спектроскопії досліджено структуру та процеси структуроутворення в поліелектролітних комплексах на основі пектину та поліетиленіміну. Охарактеризовано також сорбційні властивості створених полімерних систем стосовно йонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} у динамічному та статичному режимах.

ВСТУП. Відомо, що пектин є рослинним полісахаридом, молекула якого містить 1→4-зв'язані залишки α -D-галактуронової кислоти. Частина карбоксильних груп у пектині етерифікована, при цьому зустрічаються як низькометильовані, так і високометильовані пектини. Найбільш цінною властивістю пектину є його схильність до утворення гелів, які здатні до набухання і формування у своїй структурі міжмолекулярних асоціацій. Взаємодія пектину з йонами металів приводить до утворення нерозчинних комплексів, що використовується, наприклад, для виведення деяких йонів з організму [1—5].

В свою чергу поліетиленімін є водорозчинним полімером, який містить первинні, вторинні та третинні аміногрупи. Він застосовується, зокрема, для конструювання поліелектролітних шарів та комплексів (ПЕК) [6—8], для очистки стічних вод від йонів металів [9, 10], при синтезі сорбентів [11—19] та ін. Нині для створення сорбентів використовують такі носії, як вугілля [12, 13], силікагель [14, 15], біомаса [16], целюлоза [17], хітозан [18, 19], в той же час дані щодо модифікації пектину практично відсутні.

Продуктами взаємодії пектину та поліетиленіміну як поліелектролітів з протилежно зарядженими функціональними групами є поліелектролітні комплекси (ПЕК). Найбільш детально досліджено ПЕК пектину з таким природним амінополісахаридом, як хітозан [20—23]. Зокрема, в роботі [20] одержували ПЕК у вигляді мембран, для яких вивчено водопоглинання та ступінь перетворення йонних зв'язків в амідні під дією температури (120 °C). При цьому одержані мембрани були стійкими як у лужному, так і в кислому середовищах. У роботі [21] досліджено ПЕК як носії для капсулювання лікарського засобу — теофіліну.

Отже, розробка ПЕК на основі пектину та по-

ліетиленіміну є перспективним напрямом у створенні нових сорбентів для очистки стічних вод від різних йонів металів.

Метою даної роботи було дослідження структури та сорбційних властивостей полімерних систем, утворених при взаємодії пектину та поліетиленіміну при різних мольних співвідношеннях і температурах та вивчення їх сорбційних властивостей по відношенню до йонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} у статичному і динамічному режимах.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для експериментальних досліджень використовували цитрусовий пектин зі ступенем етерифікації 76 та концентрацією карбоксильних груп, визначеною з кондуктометричного титрування, — 1.34 ммоль/г. Поліетиленімін (ПЕІ) застосовували двох типів: фірми Aldrich (розгалужений, $M_n = 10000$, $M_w = 25000$, співвідношення первинних, вторинних, третинних аміногруп 30:40:30) та фірми Fluka (50 %-й водний розчин; $M = 600000$ — 1000000).

Сорбцію йонів металів у статичних умовах проводили таким чином: до розчину об'ємом 35 мл, який містив необхідну кількість відповідного йону металу (Cu^{2+} , Pb^{2+} або Cd^{2+}), вносили наважку сорбенту масою 0.1—0.2 г. Після перемішування протягом 24 г тверду фазу відфільтровували у фільтраті, за допомогою атомно-адсорбційної спектрофотометрії визначали концентрацію йонів металів. Сорбційну ємність (A , ммоль/г) визначали за різницею початкової та рівноважної концентрації йонів M^{2+} у розчині за формулою:

$$A = \frac{(C_n - C_p) \cdot V}{m},$$

де m — наважка сорбенту; V — об'єм розчину; C_n та C_p — початкова та рівноважна концентрації йонів металу відповідно.

Сорбцію в динамічних умовах (табл. 1) здій-

Т а б л и ц я 1

Параметри сорбції іонів металів у динамічних умовах

Параметри сорбції	Йон металу	$[M^{2+}]_п$	$C_{(M^{2+})_{вих}}$, ммоль/г	$[M^{2+}]_р$	A , ммоль/г	Ступінь видалення, %
$d=7$ мм, $h=80$ мм, $m=0.5$ г, $v=3$ мл/хв	Cu^{2+}	$1 \cdot 10^{-4}$	0.2	$4.64 \cdot 10^{-6}$	0.19	95.4
	Cd^{2+}	"	"	$2.19 \cdot 10^{-5}$	0.15	78.2
	Pb^{2+}	"	"	0	0.2	100
$d=15$ мм, $h=70$ мм, $m=1$ г, $v=4.8$ мл/хв	Cu^{2+}	$2 \cdot 10^{-4}$	0.2	$1.58 \cdot 10^{-6}$	0.197	99.2
	Cd^{2+}	"	"	$6.41 \cdot 10^{-5}$	0.135	68.1
	Pb^{2+}	"	"	0	0.2	100
$d=11$ мм, $h=25$ мм, $m=1$ г, $v=5.1$ мл/хв	Cu^{2+}	$6 \cdot 10^{-4}$	0.59	$1.17 \cdot 10^{-5}$	0.58	98.1
	Cd^{2+}	"	0.58	$4.78 \cdot 10^{-4}$	0.12	20.7
	Pb^{2+}	$6.8 \cdot 10^{-4}$	0.66	$4.20 \cdot 10^{-5}$	0.62	93.8
$d=15$ мм, $h=75$ мм, $m=0.58$ г, $v=3$ мл/хв	Cu^{2+}	$2 \cdot 10^{-4}$	0.382	$8.10 \cdot 10^{-6}$	0.368	96.0
	Cd^{2+}	"	"	$1.60 \cdot 10^{-4}$	0.076	19.9
	Pb^{2+}	"	"	$2.49 \cdot 10^{-5}$	0.376	98.7
$d=8$ мм, $h=75$ мм, $m=0.5$ г, $v=7$ мл/хв	Cu^{2+}	$2.8 \cdot 10^{-4}$	0.55	$1.70 \cdot 10^{-5}$	0.52	93.9

снювали на колонці з діаметром (d) 7—15 мм, висотою (h) 25—80 мм; масою сорбенту (m) 0.5—1 г; швидкістю пропускання (v) 1.6—7 мл/хв.

ІЧ-спектри записували на приладі Tensor FT-IR (Bruker) у діапазоні 400—4000 cm^{-1} . Досліджували зразки у вигляді таблеток з KBr.

Особливості тонкої структури полімерів вивчали методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів із використанням відповідного дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая-Шерера (на проходження первинного пучка випромінювання через досліджуваний зразок полімеру).

Структуру полімерів на надмолекулярному рівні досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою малокутової камери КРМ-1, до складу якої входить щільний коліматор, виконаний по методу Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умовам нескінченної висоти первинного пучка випромінювання [24]. Експериментальні профілі інтенсивності нормували на величину фактора послаблення первинного пучка зразками полімерів, а також на величину їх розсіювального об'єму. Дослідження проводили в CuK_{α} -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром, при $T=22 \pm 1$ °С.

Поліелектролітні комплекси пектину та ПЕІ одержували змішуванням водного розчину ПЕІ

та водної суспензії пектину при різних мольних співвідношеннях. У результаті цієї взаємодії одержували гідрогель, який сушили при кімнатній температурі 48 год та при 105 °С протягом 8 год. Після чого одержані продукти промивали дистильованою водою для відмивки від ПЕІ.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. Зв'язування молекул пектину та ПЕІ може відбуватись як за рахунок електростатичної взаємодії різнозаряджених функціональних груп (карбоксильних та аміногруп), так і часткового утворення амідних зв'язків. Для дослідження характеру цієї взаємодії вивчено ІЧ-спектри продуктів, які одержані після висушування їх при кімнатній температурі з 5, 15 та 50 % мас. ПЕІ (мольне співвідношення $COOH/NH_2$ становило

3.25, 1 та 0.19 відповідно) та висушені при 105 °С (31—71 % мас. ПЕІ).

В ІЧ-спектрах продуктів, одержаних при кімнатній температурі, спостерігали поступове зменшення інтенсивності смуги при 1740 cm^{-1} та при 50 % мас. ПЕІ ця смуга повністю зникла, що свідчить про трансформацію карбоксильних груп у карбоксилат-йони і, можливо, в амідні групи при концентрації аміногруп, більшій за сумарну концентрацію карбоксильних та естерних груп (рис. 1). При цьому для перших двох співвідношень, більш імовірно, у взаємодії домінує утворення саме йонних груп. Смуга при 1618 cm^{-1} у спектрі 2 та 3 (рис. 1) відповідає коливанням $\delta_{ac}(NH_3^+)$ та $\nu_{ac}(COO^-)$. При збільшенні кількості ПЕІ в суміші в ІЧ-спектрі спостерігали змищення цієї смуги поглинання до 1630 cm^{-1} та збільшення її інтенсивності, крім цього, також з'являлось плече в області 1565 cm^{-1} . Такі зміни в спектрі можуть свідчити, ймовірно, про утворення амідних груп, а низьке положення смуги поглинання $C=O$ може бути обумовлено утворенням водневих зв'язків з вільними аміногрупами.

Записані також ІЧ-спектри модельних сполук — натрієвої солі пектину з повністю омиленіми естерними групами та зразка пектин-ПЕІ, який було одержано при взаємодії натрієвої солі пектину та гідрохлориду ПЕІ (рис. 1, спектр 5). У спе-

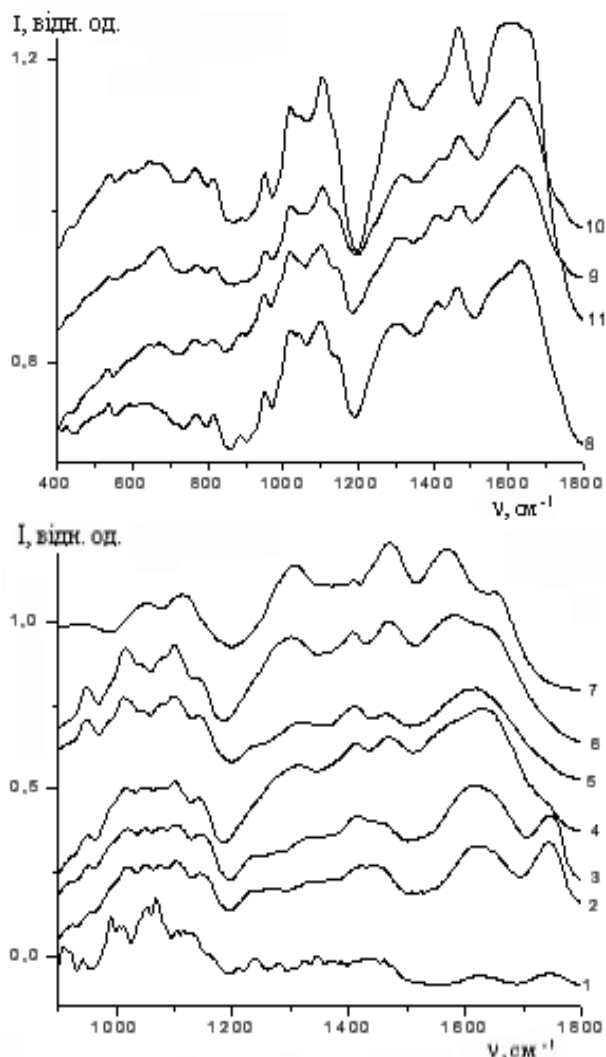


Рис. 1. ІЧ-спектри пектину (1), ПЕІ (7) та пектин-ПЕІ (2-6, 8-11); 2 — 5 %, 3 — 15, 4,5 — 50, 8 — 59, 9 — 31, 10 — 53, 11 — 71, 6 — 59 % ПЕІ ($M(\text{ПЕІ}) = 6-10 \cdot 10^5$); $T = 25$ (2-6,8), 105°C (9-11).

ктрі першої сполуки $\nu_{\text{ас}}$ та $\nu_{\text{сим}}(\text{COO}^-)$ спостерігали при 1626 та 1427 см^{-1} відповідно. Смуги 1614 та 1407 , 1321 см^{-1} у спектрі другої сполуки відносяться до асиметричних та симетричних коливань NH_3^+ та COO^- .

Оскільки смуги валентних коливань карбоксилат- та NH_3^+ -йонів і амідних груп знаходяться досить близько та перекриваються, про утворення останніх можна судити по зменшенню інтенсивності смуги симетричних валентних коливань карбоксильної групи ($1406-1415\text{ см}^{-1}$). Так, для продуктів, одержаних при термообробці ПЕК, ця сму-

га при збільшенні вмісту ПЕІ поступово зменшувалась та зникала при 71 %-му вмісті ПЕІ (спектр 10). При цьому для останнього $\nu_{\text{C=O}}$ амідної групи проявлялись у вигляді широкої смуги $1575-1655\text{ см}^{-1}$.

В ІЧ-спектрі ПЕК, одержаного при використанні високомолекулярного ПЕІ, смуги поглинання спостерігали при 1582 см^{-1} ($\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$) та $\delta(\text{NH}_3^+)$, 1408 см^{-1} ($\nu_{\text{сим}}(\text{COO}^-)$) та 1302 см^{-1} ($\delta_{\text{сим}}(\text{NH}_3^+)$) (рис. 1, спектр 6), положення яких подібне до оцтовоїкислоти солі ПЕІ — 1560 , 1404 та 1305 см^{-1} відповідно.

Для перевірки наявності йонних груп у полімерних системах, які одержані при надлишку ПЕІ, було проведено їх обробку $0.1\text{ н. розчином HCl}$. Йонні групи $\text{NH}_3^+\text{COO}^-$ при цьому мають руйнуватись з утворенням $-\text{COOH}$ та NH_3^+Cl^- груп. Тобто в ІЧ-спектрах повинні з'являтися смуги $\nu(\text{C=O})$ вільних кислотних груп. Але в спектрах зразків, одержаних термообробкою, смуги $\nu(\text{C=O})$ в області $1720-1740\text{ см}^{-1}$ відсутні, тоді як для зразків, отриманих при кімнатній температурі, смуга $\nu(\text{C=O})$ проявляється у вигляді малоінтенсивного піку, який є дещо більшим для високомолекулярного ПЕІ. Це свідчить про перетворення йонних груп (COO^- та NH_3^+) в амідні при високій температурі, тоді як при 25°C залишається невелика кількість йонних груп. Тобто за даними ІЧ-спектроскопії взаємодію двох полімерів можна представити як утворення ПЕК при надлишку пектину, тоді як при надлишку ПЕІ можливий процес, при якому утворюються амідні групи (при підвищеній температурі).

З аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм досліджуваних полімерів (рис. 2) випливає, що пектин є аморфно-кристалічним полімером, а ПЕІ — аморфним (криві 1,5). Оцінка відносного рівня кристалічності ($X_{\text{кр}}$) пектину, проведена за методом Мет'юза [25]:

$$X_{\text{кр}} = \frac{Q_{\text{кр}}}{Q_{\text{кр}} + Q_{\text{ам}}} \cdot 100,$$

де $Q_{\text{кр}}$ і $Q_{\text{ам}}$ — площа під дифракційною кривою, яку займають дифракційні максимуми, що характеризують кристалічну та аморфну структуру цього полімеру, показала, що $X_{\text{кр}} \approx 65\%$.

Крім цього, проведена за методом Шерера [26] оцінка ефективного розміру кристалітів (L) пектину:

$$L = K\lambda(\beta\cos\theta_{\text{max}})^{-1},$$

де K — постійна, пов'язана із формою кристалі-

тів, а при невідомій формі кристалітів $K=0.9$; λ — довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (для $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 0.154$ нм); β — кутова напівширина найбільш чітких дифракційних максимумів, показала, що $L \approx 17.5$ нм (для розрахунків використовували дифракційні максимуми, кутове положення ($2\theta_{max}$) яких становить 18.7 і 30.8°). Примітно, що на дифрактограмі ПЕІ проявляється лише один дифракційний мак-

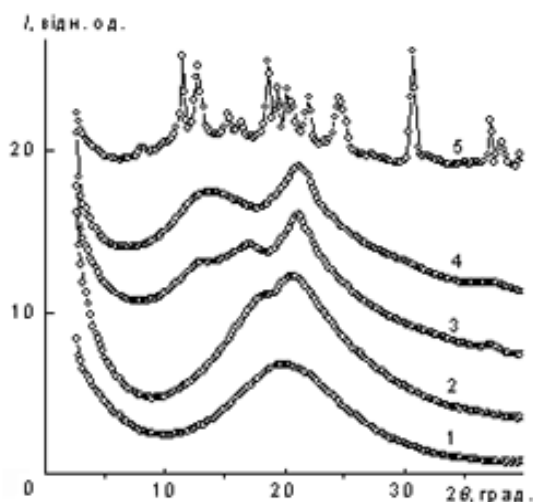


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми поліетиленіміну (1) та пектину (5), а також їх сумішей, в яких мольне співвідношення пектин : ПЕІ складає 1:5.3 (2), 1:1 (3) та 3.25:1 (4).

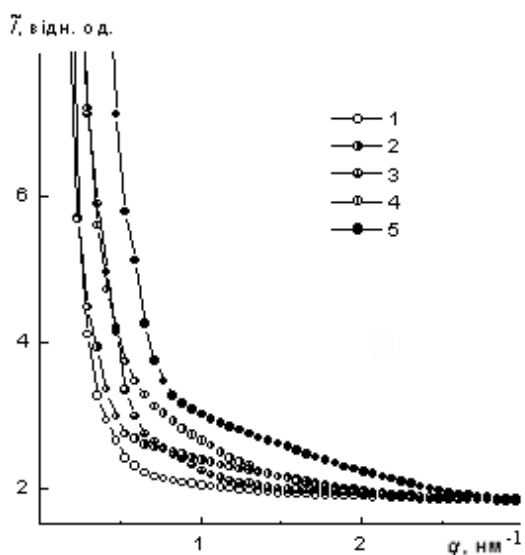


Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів поліетиленіміну (1) та пектину (5), а також їх сумішей, в яких мольне співвідношення пектин : ПЕІ = 1:5 (2), 1:1 (3) і 3.25:1 (4).

Т а б л и ц я 2

Кількісна характеристика кристалічної та мікрогетерогенної структури пектину, поліетиленіміну та отриманих на їх основі поліелектролітних комплексів

Мольна частка		$X_{кр}, \%$	$l_p, \text{нм}$	$Q, \text{відн. од.}$
Пектин	ПЕІ			
1	0	65	31.4	1.20
3.25	1	30	11.2	0.98
1	1	33	39.4	0.96
1	5.3	9	8.7	0.95
0	1	0	0	0.90

симум дифузного типу (аморфне гало) при $2\theta_{max} \approx 20.0^\circ$, хоча відомо, що полімери розгалуженої будови, макромолекули яких мають бокові відгалуження (полібутилметакрилат, полі[диметиламіноетил]метакрилат, атактичний полістирол та ін.), мають два або й більше аморфних гало [27, 28].

Разом з тим полімерні системи на основі пектину і ПЕІ є аморфно-кристалічними зі структурою, що суттєво відрізняється від структури вихідних полімерів. Останнє, як відомо [29], притаманно лише інтерполімерним комплексам, до яких можна віднести і суміші пектину та поліетиленіміну. Так, рентгенівська дифрактограма зразку, в якому мольне співвідношення ПЕІ і пектину дорівнювало 1:3.25 ($\text{NH}_2 : \text{COOH}$), характеризується проявом трьох дифракційних максимумів: дифузного типу (аморфне гало) із кутовим положенням ($2\theta_{max}$) 13.8° та дискретного типу ($2\theta_{max}=21.3$ і 37.4°). Оцінка рівня кристалічності цього зразку показала, що $X_{кр} \approx 30\%$. Разом з тим оцінка показала, що $L \sim 5.5$ нм.

Серед досліджуваних зразків найбільш досконалу кристалічну структуру, судячи по кількості дифракційних максимумів дискретного типу, що мають місце на фоні віртуального аморфного гало ($2\theta_{max} \sim 17^\circ$), мав зразок, утворений в результаті інтермолекулярних взаємодій у суміші пектину і ПЕІ, взятих у еквімольних співвідношеннях, при цьому цей ПЕК має також найбільшу величину $X_{кр}$ (табл. 2) та $L \sim 7.0$ нм.

Поліелектролітний комплекс, утворений у суміші пектину і ПЕІ, в якому вміст ПЕІ найбільший, мав досить низький рівень кристалічності (табл. 2, рис. 3, крива 2). Суттєве зменшення кристалічності може бути викликане утворенням більшої кількості хімічних зшивок, порівняно з попе-

редніми, за рахунок утворення амідних зв'язків.

Виявлені особливості тонкої структури поліелектролітних комплексів у залежності від співвідношення їх складових викликають необхідність подальшого дослідження їх надмолекулярної структури. У зв'язку з цим проведений аналіз профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних зразків вихідних полімерів та їх сумішей, представлених як у вигляді залежності \tilde{I} від q (рис. 4), так і у вигляді графіка Руланда [30, 31] — $s^3\tilde{I} = f(s^3)$, де \tilde{I} — інтенсивність розсіювання при щільній колімації первинного пучка випромінювання, а s і q — пряме і наведене значення хвильового вектора у просторі зворотної ґратки ($s = \lambda^{-1} 2 \sin \theta$, $q = 2\pi s$),

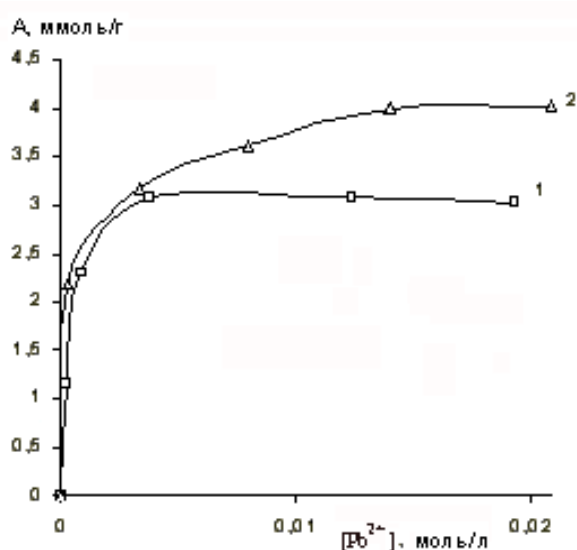


Рис. 4. Ізотерми сорбції йонів Rb^{2+} на сорбенті пектин-ПЕІ, $M(\text{ПЕІ}) = 25000$ (1), $6 \cdot 10^4$ (2).

виявив, що за виключенням аморфного поліетиленіміну всі досліджувані полімери характеризуються мікрогетерогенною структурою. Тобто у їхньому об'ємі існують два типи мікрообластей гетерогенності, контраст електронної густини ($\Delta\rho$) між якими відмінний від нуля, тоді як у об'ємі ПЕІ $\Delta\rho \approx 0$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ — локальне і середнє її значення). Такими мікрообластями гетерогенності в об'ємі пектину та ПЕК, очевидно, є кристаліти та аморфні мікрообласті.

Оцінку ефективного розміру мікрообластей гетерогенності пектину та ПЕК проводили за методом авторів роботи [31] шляхом визначення величини такого структурного параметра, як діапазон гетерогенності l_p . Останній безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром мікрообластей гетерогенності ($\langle l_1 \rangle$ і $\langle l_2 \rangle$) у двофазовій системі: $l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle$, де φ_1 , φ_2 — об'ємні частки мікрообластей ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). Встановлено, що залежність величини l_p полімерних систем від їх компонентного складу має екстремальний характер, досягаючи максимуму при еквімолярному співвідношенні пектин : ПЕІ. Це, як відомо [29], характерно для сумішей двох комплементарних гомополімерів, якими є пектин і ПЕІ.

Величина ефективного розміру мікрообластей гетерогенності (l_p) пектину значно перевищує розмір кристалітів (L). Це обумовлено тим, що l_p характеризує ефективний розмір як кристалітів, так і аморфних мікрообластей [31]: $l_p^{-1} = \langle l_1 \rangle^{-1} + \langle l_2 \rangle^{-1}$.

Ще одним параметром мікрогетерогенної структури полімерів із псевдодвофазовою морфологією, до яких відносяться пектин і ПЕК, є рівень мікрогетерогенності структури. Для оцінки відносного рівня гетерогенності структури зразків пектину та його сумішей з ПЕІ провели розрахунок такого структурного параметра, як інваріант Порода (Q') [32]:

$$Q' = \int_0^{\infty} q \tilde{I}(q) dq.$$

Цей параметр характеризує інтегральну інтенсивність розсіювання рентгенівських променів двофазовою системою і має прямий зв'язок із середньоквадратичною флуктуацією електронної густини ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$) у її об'ємі: $Q'^{\infty} \langle \Delta\rho^2 \rangle$, при цьому $\langle \Delta\rho^2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$, де ρ_1 , ρ_2 — електронна густина мікрофаз (∞ , $\langle \rangle$ — знаки прямої пропорційності та усереднення відповідно). Проведена оцінка величини Q' показала, що всі полімерні системи мають практично однаковий рівень гетерогенності структури, а найбільше значення цього структурного параметра характерне для вихідного пектину (табл. 2).

Проведені дослідження показали, що полімерні системи, утворені з водних розчинів пектину і ПЕІ, мають аморфно-кристалічну структуру, яка відрізняється від структури вихідних складових, при цьому максимальне значення рівня кристалічності, ефективного розміру кристалітів та розміру мікрообластей гетерогенності характерне для суміші з еквімолярним співвідношенням пектину та ПЕІ, хоч за величиною інваріанта Порода всі зразки мають практично однаковий рівень гетерогенності структури.

Досліджено сорбцію йонів Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} з розчинів, які містили від одного до трьох різних йонів металів, у динамічних та статичних умовах. Як сорбент використовували пектин з 56 %-м вмістом ПЕІ, який одержували при термообробці. Сорбцію в статичних умовах проводили при концентраціях йонів металів від $8.7 \cdot 10^{-4}$ до $1.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, у динамічних умовах — від $1 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. У статичних умовах внаслідок високої концентрації йонів та рН середовища спостерігали утворення нерозчинних гідроксидів Pb^{2+} та Cd^{2+} . Проведені експерименти показали, що при рН 6.5—7 гідроксид Cd^{2+} випадає при $C > 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а Pb^{2+} — при $C > 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Дослідження залежності сорбційної ємності від рН середовища показали, що при зниженні рН з 6.5 до 4.5 вона зменшувалась з 3.09 до 0.39 ммоль/г для Pb^{2+} та з 2.43 до 0.17 ммоль/г — для Cd^{2+} . Виходячи з цього можна припустити, що в статичних умовах видалення йонів металів відбувалось переважно за рахунок осадження. На рис. 4 приведені ізотерми сорбції йонів Pb^{2+} у статичних умовах на сорбенті, який містив ПЕІ різної молекулярної маси. Як видно з цього рисунку, сорбція проходила дещо краще при використанні більш високомолекулярного ПЕІ.

При сорбції в статичних умовах, при одночасному знаходженні йонів металів у розчині, спостерігали зменшення зв'язування йонів Cu^{2+}

та незначне збільшення для йонів Cd^{2+} . Для йонів Pb^{2+} картина є аналогічною при сорбції з розчину, який містив тільки ці йони. Неповне вилучення Pb^{2+} навіть при невеликому співвідношенні йон металу : сорбент (ммоль/г) (табл. 3, розчини 1 та 4) може бути викликано частковим розчиненням його гідроксиду.

Сорбція йонів Pb^{2+} у динамічних умовах проходила більш ефективно і в деяких випадках спостерігалось навіть кількісне вилучення їх із розчину (табл. 1). З одержаних результатів видно, що швидкість сорбції та стійкість комплексів Cd^{2+} є меншою за відповідні значення для інших йонів металів. Дані по кінетиці сорбції йонів Cu^{2+} на цьому сорбенті, які представлені в роботі [33], свідчать про те, що вона підкоряється рівнянню псевдодругого порядку. Швидкість сорбції збільшувалась при зростанні концентрації йонів Cu^{2+} у розчині, що впливало на другу стадію сорбції, яка відповідала дифузії йонів металів у середину сорбенту (intraparticle diffusion), що є лімітуючою. Перша стадія відповідала сорбції на поверхні сорбенту та проходила дуже швидко. Аналогічно відбувається і сорбція інших металів. Порівняння значень сорбційної ємності для йонів Cd^{2+} для двох режимів свідчить про те, що в динамічному режимі, внаслідок низької константи швидкості сорбції, йони кадмію сорбуються переважно на поверхні сорбенту. Збільшення концентрації всіх трьох йонів металів не приводить до зростання сорбційної ємності йонів Cd^{2+} внаслідок конкурентної сорбції, при якій йони кадмію витісняються більш стійкими комплексами Cu^{2+} , Pb^{2+} .

У динамічному режимі вивчили також регенерацію сорбенту, використовуючи розчин HNO_3 з рН 1. Процент десорбції йонів металів залежав від їх кількості на сорбенті. При загальній кількості йонів 0.53 ммоль/г відбувалась повна їх десорбція, тоді як при 1.32 ммоль/г середня десорбція складала 53 %: Cu^{2+} (89 %), Pb^{2+} (17 %), Cd^{2+} (63 %). Процент десорбції йонів міді при їх вмісті від 1 ммоль/г, як у динамічному, так і в статичному режимах становив 91 % від кількості адсорбованих йонів.

Таким чином, показано, що взаємодія пектину та ПЕІ при надлишку останнього, може приводити до утворення амідних зв'язків при певних умовах [34, 35], на відміну від систем з надлишком пектину, в яких переважним є утворення поліелектролітних комплексів, які за

Т а б л и ц я 3

Параметри сорбції йонів металів у статичних умовах

Йон металу	Розчин	$[\text{M}^{2+}]_n$	$[\text{M}^{2+}]_p$	$C(\text{M}^{2+})_n$	A	Процент видалення
		моль/л		ммоль/г		
Cu^{2+}	1	$9.6 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	0.29	0.26	88.5
	2	$8 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.26	0.22	84.4
	3	$7.29 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	1.26	1.19	94.5
Cd^{2+}	1	$9.87 \cdot 10^{-4}$	$3.34 \cdot 10^{-5}$	0.3	0.29	96.6
	2	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	1.02	0.97	95.1
	4	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$1.45 \cdot 10^{-4}$	0.38	0.35	91.5
Pb^{2+}	1	$8.74 \cdot 10^{-4}$	$8.5 \cdot 10^{-6}$	0.27	0.26	99
	2	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-5}$	0.94	0.91	96.7
	3	$7.29 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	1.26	1.19	94.6
	4	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$8.2 \cdot 10^{-6}$	0.395	0.393	99.5

П р и м і т к и. Склад розчинів: 1,2 — Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ; 3 — Cu^{2+} , Pb^{2+} ; 4 — Cd^{2+} , Pb^{2+} .

даними рентгенографічних досліджень мали більший ступінь кристалічності. Сорбційні властивості систем на основі пектину та ПЕІ дозволяють використовувати їх як потенційні сорбенти для очистки води від іонів металів у динамічних умовах.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгеноструктурного аналізу та ІК-спектроскопії досліджена структура та процеси структуроутворення в поліелектролітних комплексах на основі пектина та поліетиленіміну. Охарактеризовані також сорбційні властивості отриманих полімерних систем по відношенню до іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} в динамічному та статичному режимах.

SUMMARY. Structure of polymeric systems (polyelectrolyte complexes) based on pectin and polyethyleneimine are investigated by the FTIR and Wide angle and Small angle X-ray diffraction (WAXS and SAXS). Sorption properties of such polymeric systems towards Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ions are studied in static and dynamic conditions.

1. Оводов Ю.С. // Биоорганическая химия. -2009. -**35**, № 3. -С. 293—310.
2. Kim M., Atallah M.T., Amarasiriwardena C., Barnes R. // J. Nutr. -1996. -**126**. -P. 1883—1890.
3. Хотимченко М.Ю., Ленская К.В., Петракова М.Ю. и др. // Биология моря. -2006. -**32**, № 5. -С. 367—370.
4. Сергущенко И.С., Ковалев В.В., Бедняк В.Е., Хотимченко Ю.С. // Там же. -2004. -**30**, № 1. -С. 83—85.
5. Thakur B.R., Singh R.K., Handa A.K. // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. -1997. -**37**. -P. 47—37.
6. Vasheghani B., Rajabi F.H., Ahmadi M.H., Mashhadi F. // Polymer Bull. -2008. -**61**. -P. 247—255.
7. Kolasinska M., Krastev R., Warszynski P. // J. Colloid Interface Sci. -2007. -**305**. -P. 46—56.
8. Miller M D., Bruening M.L. // Chem. Mater. -2005. -**17**. -P. 5375—5381.
9. Kryvoruchko A.P., Yurlova L.Yu., Atamanenko I.D., Kornilovich V.Yu. // Desalination. -2004. -**162**. -P. 229—236.
10. Руденко Л.И., Хан В.Е., Джужа О.В. та ін. // Доп. НАН України. -2007. -№ 1.-С. 157—160.
11. Li F.T., Yanga H., Zhao Y., Xu R // Chinese Chem. Lett. -2007. -**18**. -P. 325—328.
12. Jung Y., Kim S., Park Soo-Jin, Kim J.M. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engineering Aspects. -2008. -**313-314**. -P. 292—295.

13. Yin C.Y., Aroua M.K., Daud W. // Ibid. -2007. -**307**, № 1-3. -P. 128—130.
14. Jung Y., Kim S., Park S.-J., Kim J.M. // Ibid. -2008. -**313-314**. -P. 162—166.
15. An F., Gao B. // J. Hazardous Materials. -2008. -**152**, № 3. -P. 1186—1191.
16. Deng S., Ting Y.P. // Water Science and Technology. -2007. -**55**, № 1-2. -P. 177—185.
17. Navarro R.R., Sumi K., Fujii N., Matsumura M. // Water Res. -1996. -**30**, № 10. -P. 2488—2494.
18. Kawamura Y., Yoshida H., Asai S., Tanibe H. // J. Chem. Eng. Japan. -1998. -**31**, № 1. -P. 115—118.
19. Kawamura Y., Yoshida H., Asai S., Tanibe H. // Ibid. -1998. -**31**, № 1. -P. 1—6.
20. Bernabe P., Peniche C., Arguelles-Monal W. // Polymer Bull. -2005. -**55**. -P. 367—375.
21. Ghaffari A., Oskoui M., Helali K. et al. // Acta Pharm. -2006. -**56**. -P. 299—310.
22. Rashidova S. Sh., Milusheva R. Yu., Semenova L. N. et al. // Chromatographia. -2004. -**59**. -P. 779—782.
23. Офицеров Е.Н., Михеева Л.А., Офицерева Э.Х., Поздеев О.К. // Химия и компьютерное моделирование. Бульварские сообщения. -2000. -№ 3. -С. 75—80.
24. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. -1966. -**21**, № 1. -P. 24—34.
25. Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B. // Acta Cryst. -1949. -**2**, № 1. -P. 85—90.
26. Гиньє А. Рентгенографія кристалів. Теорія та практика: Пер. з англ. -М.: Фізматгиз, 1961.
27. Рябов С.В., Штомпель В.И., Маслюк А.Ф. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер.А. -2006. -**48**, № 4. -С. 589—598.
28. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Круляк Н.Е. Рентгенографічні методи дослідження полімерів.- Київ: Наук. думка, 1982.
29. Кабанов В.А., Панусов И.М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1979. -**21**, № 2. -С. 243—281.
30. Ruland W. // J. Appl. Cryst. -1971. -**4**, № 1. -P. 70—73.
31. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. - Z. Polymere. -1971. -**B.247**. -S. 835—843.
32. Porod G. General theory. Small-angle X-ray scattering. - London: Acad. Press, 1982. -P. 17—51.
33. Кобилінський С.М., Рябов С.В., Керча Ю.Ю. // Полімер. журн. -2008. -**30**, № 4. -С. 276—281.
34. Mishra R.K., Dalt M., Banthia A.K. // J. Mater. Sci: Mater. Med. -2008. -**19**. -P. 2275—2280.
35. Sinitnya A., Copicova J., Prutyaynov V. et al. // Carb. Pol. -2000. -**42**. -P. 359—368.