

УДК: 541.49+547-386+628.316

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ С ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Т. Ю. НИЖНИК, А. И. БАРАНОВ,
О. В. РОКИЦКАЯ, В. В. НИЖНИК

Полігексаметиленгуанідин є перспективним реагентом комплексної дії у процесах очищення та знезараження питних, промислових та стічних вод. Одним з напрямів застосування цього реагенту є очищення вод від іонів важких металів. Було проведено дослідження процесу взаємодії іонів міді з полігексаметиленгуанідином у водному середовищі, а також шляхом розшифрування ІЧ-спектра було запропоновано структуру утворюваного комплексу.

Polyhexamethyleneguanidine is a perspective reagent in processes of treatment and disinfection of drinking waters, industrial waters and wastewaters. One of the directions of applying of this reagent is a treatment of waters from ions of heavy metals. We were carry out investigation on process of iteration of copper ions with polyhexamethyleneguanidine in water environment. Also, based on interpretation of IR-spectrum, we propose structure of formed complex.

В последние годы значительно возрос интерес к классу гуанидиновых соединений, особенно полимерных гуанидинов, обладающих комплексом практически важных свойств, главными из которых являются биоцидные свойства. Давно известно, что гуанидиновые соединения высоко эффективны и менее токсичны для человека по сравнению с другими биоцидными препаратами.

Гуанидиновые соединения широко распространены в природе. К ним, в частности, относятся аминокислота аргинин, фолиевая кислота, многочисленные белки и нуклеиновые кислоты. Таким образом, гуанидиновые соединения не являются чуждыми для живых организмов.

В настоящее время на основе гуанидиновых соединений создано много лекарственных препаратов, эффективных дезинфектантов и антисептиков, флокулянтов и др.

Нами разработан способ промышленного получения, изучены свойства и возможные области применения водорастворимого полимерного гуанидина – полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) – основания и его солей [1].

Основным методом синтеза полигексаметиленгуанидина является поликонденсация диамина – гексаметилендиамина, и гуанидингидрохлорида, в процессе которой получается полимер полигексаметиленгуанидин и аммиак.

Практически важными свойствами ПГМГ является его полная растворимость в воде, отсутствие цвета и запаха, низкая токсичность, стабильность полимера и его водных растворов при хранении в обычных условиях, отсутствие коррозионной активности.

Водные растворы ПГМГ обладают высокой биоцидной активностью. Проведенные микробиологические исследования показали, что ПГМГ обладает широким спектром биоцидной активности.

Несмотря на сильное биоцидное действие по отношению ко многим микроорганизмам, ПГМГ является достаточно безопасным полимером для людей теплокровных животных и относится к классу малоопасных веществ при попадании в организм через кожу и к классу умеренно опасных веществ при попадании в организм через желудок.

Низкая токсичность гуанидиновых соединений для человека объясняется наличием в организме теплокровных существ ферментных систем, способных разлагать гуанидинсодержащие соединения. Это предупреждает накопление ПГМГ в живом организме теплокровных.

ПГМГ и его растворы достаточно стойкие при хранении. Тем не менее ПГМГ является биологически разлагаемым веществом.

Широкий спектр биоцидной активности и низкая токсичность ПГМГ делают его весьма перспективным для решения проблем, связанных с обеззараживанием в различных сферах промышленного и сельскохозяйственного производства, в частности в животноводстве, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной, текстильной промышленности, а также в фармацевтике и медицине.

Особенно перспективен ПГМГ для очистки и обеззараживания воды (питьевой, минеральной, сточных вод промышленных и других предприятий) [2].

Нами проведено исследование качества очистки питьевой воды с помощью ПГМГ. Очистку проводили методом пузырьково-пленочной экстракции.

Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

**Эффективность очистки питьевой воды с использованием ПГМГ
методом пузырьково-пленочной экстракции**

Наименование показателя	ГОСТ 2874–82	Исходная вода	Очищенная вода
pH	6,0–9,0	7,25	7,32
Запах, балл	2	2–3	1
Вкус и привкус, балл	2	2	1
Цветность	20	20	< 5
Мутность	1,5	4,4	< 0,1
Остаточный хлор, мг/дм ³	0,8–1,2	1,2	0,2
Хлороформ	0,06	0,056	< 0,001
Четырёххлор. углерод, мг/дм ³	0,05	0,04	< 0,0001
Фтор, мг/дм ³	1,5	0,08	< 0,001
Фенол, мг/дм ³	0,001	0,001	< 0,00005
Формальдегид, мг/дм ³	0,05	0,02	< 0,001
Бензол, мг/дм ³	0,0007	0,0006	< 0,0001
Толуол, мг/дм ³	0,7	0,56	< 0,01
Ксилол, мг/дм ³	1,8	0,9	< 0,01
Нитраты, мг/дм ³	45,0	12,45	1,2
Нитриты, мг/дм ³	3,0	0,61	0,002
Хлориды, мг/дм ³	350	35,5	5,7
Сульфаты, мг/дм ³	500	54,3	7,4
Фосфаты, мг/дм ³	3,5	1,26	0,007
Аммиак, мг/дм ³	2,0	0,34	< 0,001
Жесткость	7,0	4,1	0,12
Алюминий, мг/дм ³	0,5	0,27	0,015
Железо, мг/дм ³	0,3	0,217	0,003
Кадмий, мг/дм ³	0,001	0,04	< 0,001
Марганец, мг/дм ³	0,1	0,065	0,03
Медь, мг/дм ³	1,0	0,07	0,04
Молибден, мг/дм ³	0,25	0,03	0,0014
Ртуть, мг/дм ³	0,0005	0,0002	< 0,00001
Стронций, мг/дм ³	7,0	0,3	0,07
Кобальт, мг/л	–	0,006	0,004
Мышьяк, мг/дм ³	0,05	0,021	0,002
Селен, мг/дм ³	0,03	0,003	0,0025
Цинк, мг/дм ³	5,0	0,06	0,02
Свинец, мг/дм ³	0,03	0,02	< 0,0001
Никель, мг/дм ³	0,1	0,023	0,003
Хром, мг/дм ³	0,05	0,014	0,007
Растворимый кислород, мг/дм ³	–	8,13	8,57
ПАВ, мг/л	1,0	0,8	0,04
СПАВ, мг/л	0,5	0,5	0,01
ОМЧ (на 100 мл)*	100	630	Не обнаруж.
Колли-индекс*	< 3	1000000	< 3

*– нагрузочный эксперимент

Данные таблицы указывают на то, что ПГМГ является реагентом комплексного действия, т.к. позволяет очистить воду от загрязнителей различной химической и физической природы: органические и неорганические примеси, взвеси и растворенные в воде вещества.

ПГМГ обладает также флокулирующими свойствами и по эффективности не уступает известным флокулянтам, широко применяемым в настоящее время в водоочистке.

В таблице 2 представлены результаты предварительных исследований возможности извлечения полимером ПГМГ ионов металлов из водных растворов. Моделировались разбавленные водные растворы, содержащие низкие концентрации (1–4 ПДК) металлов. Доза ПГМГ – 5 мг/дм³.

Таблица 2

***Связывание полимером ПГМГ ионов металлов в водной среде
(модельные растворы)***

Анализируемый металл	Содержание металлов в воде, мг/дм ³		Эффективность извлечения металлов, %
	исходное	после обработки ПГМГ	
Pb	0,2	0,001	99,5
Fe	0,68	0,04	94,1
Cd	0,01	0,0008	92,0
Ni	0,02	0,01	50,0
Be	0,002	0,001	50,0
Cu	0,02	0,01	50,0
Zn	4,0	3,34	16,5
Mn	0,32	0,27	15,6
Sr	1,8	1,6	11,1

Как видно из таблицы, ПГМГ достаточно эффективно удаляет из воды целый ряд ионов металлов.

При обработке реальной сточной воды (таблица 3) гальванического производства, где металлы находятся в смеси, результаты обработки воды оказались еще лучше, чем в модельных растворах.

Таблица 3

***Связывание полимером ПГМГ ионов металлов в водной среде
(сточная вода гальванического производства)***

Анализируемый металл	Содержание металлов в воде, мг/дм ³		Эффективность извлечения металлов, %
	исходное	после обработки реагентом Акватон	
Zn	2,74	0,03	98,9
Ni	12,50	0,47	96,2
Fe	0,90	0,13	85,5
Cu	0,24	0,10	58,3

Как видно из приведенных данных, использование ПГМГ в технологии очистки сточных вод от тяжелых металлов достаточно перспективно.

Однако до настоящего времени не проводились детальные исследования с целью выяснения механизма взаимодействия тяжелых металлов и других загрязнителей воды с ПГМГ.

Нами была предпринята попытка исследовать закономерности образования комплексов ПГМГ с металлами на примере ионов меди, установить структуру комплексов, образующихся при взаимодействии ПГМГ с ионами меди, а также механизм связывания ионов меди и химическое строение комплексов ПГМГ–Cu.

ПГМГ является катионным полиэлектролитом, и при разбавлении его водных растворов наблюдается полиэлектролитный эффект в концентрационном интервале до 5 % масс. Введение 0,2 моль/литр индифферентного электролита NaCl полностью подавляет полиэлектролитный эффект (рисунок 1).

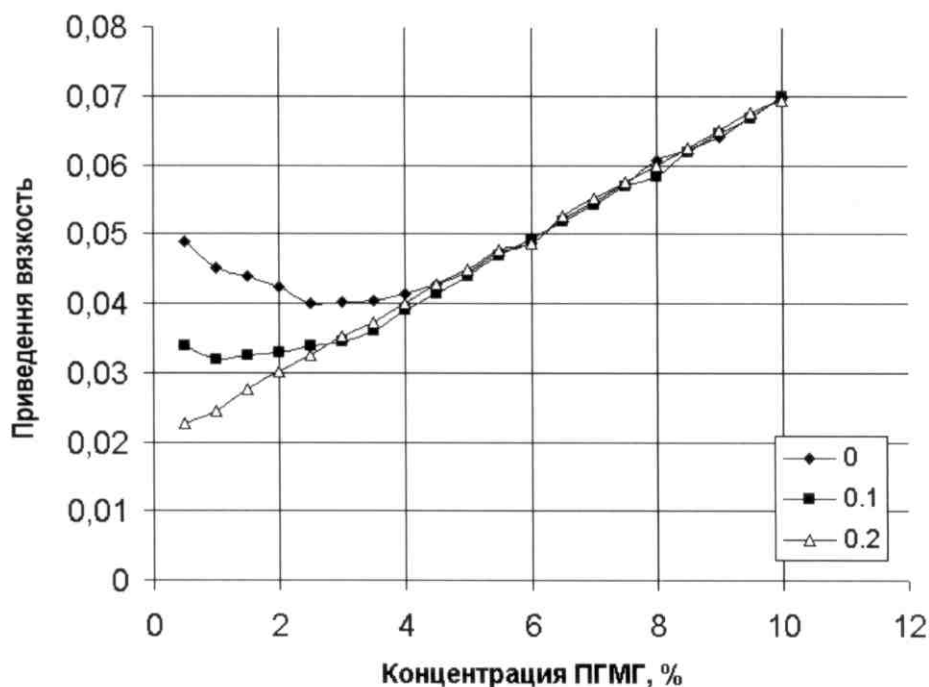


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости раствора ПГМГ от концентрации индифферентного электролита (NaCl)

Структура молекулы ПГМГ обуславливает его дифильность, что проявляется в значительной поверхностной активности на границе раздела фаз воздух–вода.

На рисунке 2 представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПГМГ. Введение соли меди практически не меняет вид изотермы поверхностного натяжения водного раствора ПГМГ. Однако введение индифферентного электролита NaCl приводит к более резкому падению поверхностного натяжения, но максимальное его снижение в конечном итоге меньше, чем в отсутствие NaCl.

Это свидетельствует о том, что на снижение поверхностного натяжения влияет наличие или отсутствие заряда на макромолекуле, который определяет конформацию макромолекулы.

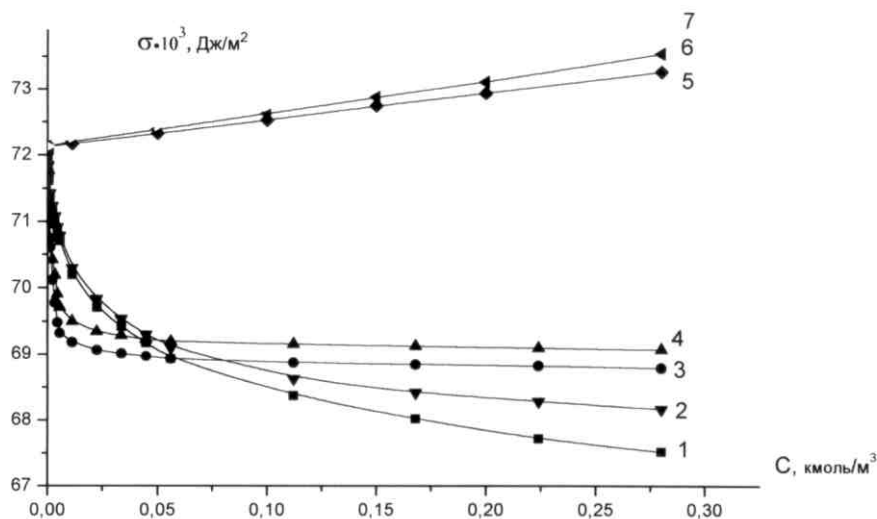


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов, содержащих:

1 – ПГМГ; 2 – ПГМГ + CuCl₂; 3 – ПГМГ + NaCl; 4 – ПГМГ + CuCl₂ + NaCl; 5 – NaCl; 6 – CuCl₂; 7 – NaCl + CuCl₂

Наличие заряда обуславливает наличие развернутой конформации макромолекулы, отсутствие – наоборот, приводит к свёртыванию макромолекулы. Поэтому максимальное снижение поверхностного натяжения водных растворов ПГМГ будет наблюдаться в случае развернутой конформации макромолекул. При этом следует учитывать, что индивидуальные соли (хлориды натрия и меди) и их смеси – поверхностно-инактивные вещества.

Из изотерм поверхностного натяжения были рассчитаны изотермы адсорбции (рисунок 3).

Как видно из рисунка 3 (кривая 2), насыщение на кривой адсорбции достигается быстрее и полнее в случае свернутой конформации макромолекулы ПГМГ.

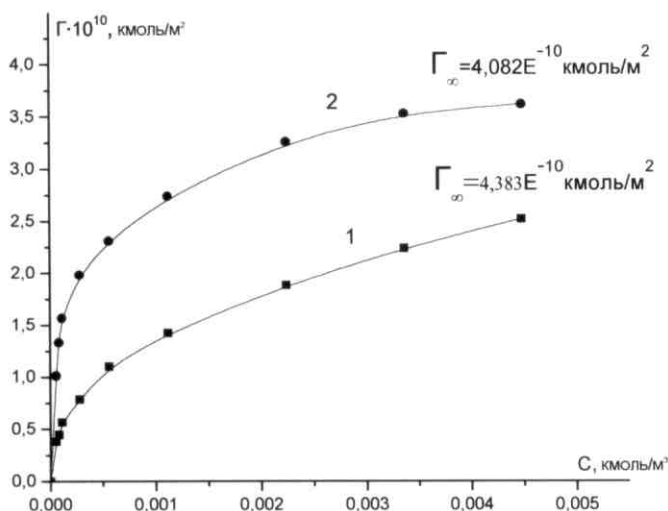


Рис. 3. Изотермы адсорбции:
1 – ПГМГ; 2 – ПГМГ+NaCl

Используя изотермы поверхностного натяжения растворов ПГМГ с медью, мы рассчитали равновесную концентрацию в растворе полимера, не связанного с медью. Кроме того, из адсорбционных данных была определена предельная адсорбция полимера – как в отсутствие электролитов в растворах, так и в их присутствии. Это дало возможность, рассчитать число звеньев полимера, приходящихся на один ион меди.

Установлено, что в отсутствие индифферентного электролита в растворе на 12 звеньев полимера приходится один ион меди, а в присутствии индифферентного электролита в растворе один ион меди приходится на 23 звена полимера.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что связывание меди полимером в значительной степени определяется состоянием конформации макроцепей полимера.

В случае развернутой конформации макромолекул происходит лучшее связывание ионов меди, чем в случае свернутой.

В щелочной среде мы выделили из раствора металлополимерный комплекс ПГМГ с солью меди и провели его исследование методом ИК-спектроскопии для выяснения типа связей, образующихся при связывании ионов меди с ПГМГ.

На рисунке 4 представлен ИК-спектр исходного раствора ПГМГ*а* и комплекса с медью ПГМГ*б*.

Из спектра видно, что присутствие меди в полимере приводит к появлению ряда полос, которые отвечают за связь медь–полимер. При этом полоса в области $1650\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, относящаяся к имидной группе, не изменяется.

Результаты изучения ИК-спектров комплексов меди с ПГМГ показали:

– в области 470 см^{-1} появляется полоса, отвечающая за образование связи Cu-N , что свидетельствует о прямом донорно-акцепторном взаимодействии иона меди с азотом макромолекулы ПГМГ;

– в области $1360\text{--}1470\text{ см}^{-1}$ имеется смещение полос колебаний CH_2 -групп полимера на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$ по отношению к спектру чистого ПГМГ, что свидетельствует о взаимодействии иона меди с атомом азота, находящимся в основной полимерной цепи, а не с имидным азотом гуанидиновой группы, как предполагалось первоначально;

– в областях 845 , 935 и 990 см^{-1} появляются полосы, что свидетельствует об участии в образовании комплекса OH -групп. Подтверждением этому служит также наличие полосы в области 3470 см^{-1} .

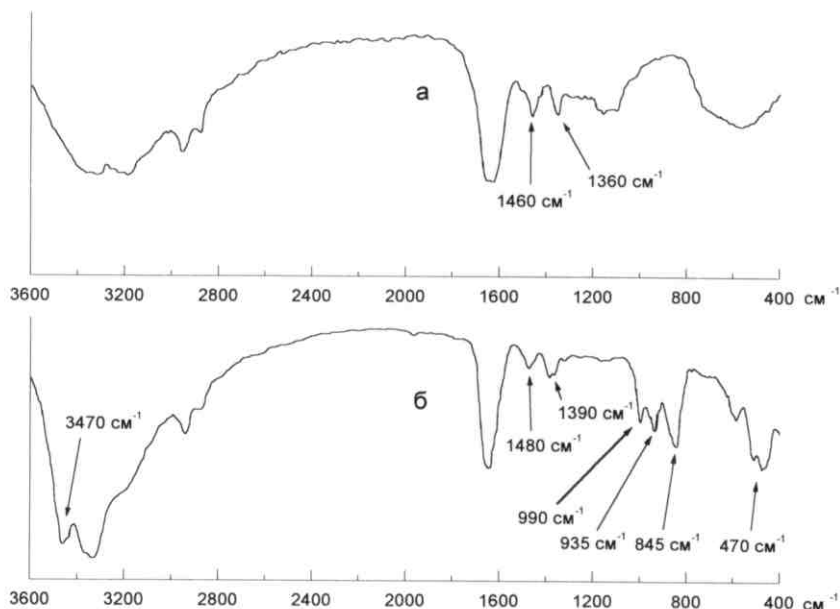


Рис. 4. ИК-спектры пленок:

a – ПГМГ; ***б*** – ПГМГ с CuCl_2

Тот факт, что взаимодействие ПГМГ с медью приводит к образованию осадка, дает возможность предположить, что медь связывает мостиком отдельные макромолекулы.

На основании всего вышеизложенного, мы предполагаем такое строение образующегося комплекса (рисунок 5):

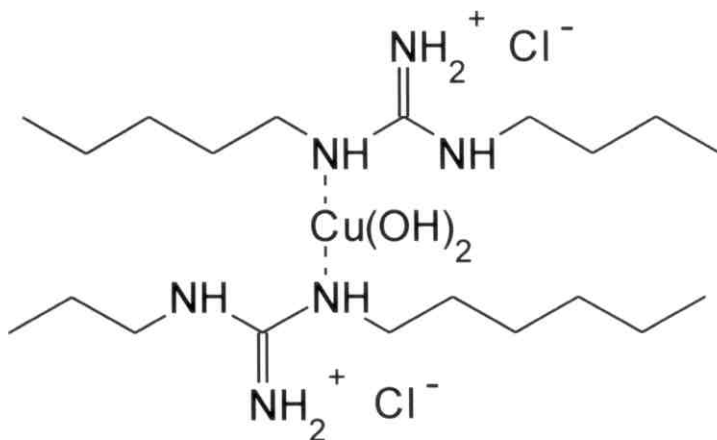


Рис. 5. Предполагаемая схема комплекса

Таким образом, результаты исследований показали, что связывание меди полимером в значительной степени определяется состоянием конформации макроцепей полимера.

Образование металлополимерных комплексов ПГМГ с солями меди происходит за счет образования донорно-акцепторных связей металл–азот, в то время как взаимодействие ионов меди происходит не с имидным азотом гуанидиновой группы, а с азотом, находящимся в основной полимерной цепи.

Для получения общих закономерностей механизма извлечения различных примесей из воды при использовании ПГМГ предстоит изучить механизм связывания ПГМГ примесей различной химической природы.

Как следует из приведенных в докладе данных, ПГМГ обладает комплексом ценных свойств для его практического применения.

Таким образом, ПГМГ обладая низкой токсичностью, биологической разлагаемостью, нелетучестью, не агрессивностью по отношению к различным материалам, является экологически безопасным полимером, отвечающим всем требованиям “зеленой” химии, а поэтому перспективен для создания технологий, отвечающих современным экологическим требованиям.

Литература

1. Використання біоцидних полімерів для знезаражування та очистки питної води / *Фалендиш Н. Ф., Марієвський В. Ф., Баранова А. І. та ін.* // Зб. доповідей наук.-практ. конференції “Сучасні технології та устаткування для інтенсифікації роботи систем водопостачання і водовідведення України”. – Київ, 1999. – С. 105–107.

2. Кузнецов О. Ю., Данилина Н. И. Процессы очистки и обеззараживания природных и сточных вод бактерицидным полимером // Тез. докл. 3-й Международной конференции «Вода: экология и технология». – М., 1998. – С. 419–420.

*Національний технічний університет України –
"Київський політехнічний інститут";*

Науково-виробниче підприємство "Біоцид";

*Національний державний університет
ім. Тараса Шевченка,
Україна, м. Київ*

Надійшла до редакції 17.09.04.