

- M. Malinconico, P. Laurienzo // *Molecules*. – 2008. – V. 13. – P. 2069–2106.
7. Se-Kwon K. Enzymatic production and biological activities of chitosan oligosaccharides (COS) : A review / K. Se-Kwon, N. Rajapakse // *Carbohydrate Polymers*. – 2005. – V. 62, № 4. – P. 357–368.
8. Nikitin V. Yu. Immunological activity of chitosan and its derivatives / V. Yu Nikitin, K. D. Zhogolev, Yu. I. Bulankov, L. A. Nudga // *International Journal of Immunorehabilitation*. – 1994. – № 1. – P. 244–245.
9. Nalidixic acid – Compound Summary. – Режим доступу: http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=10036953&loc=ec_rcs.
10. Trimetazidine – Compound Summary. – Режим доступу: http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=21109&loc=ec_rcs.

G. Pobigay, V. Konovalova, N. Gnatchuk, A. Burban

DEVELOPMENT OF CHITOSAN HYDROGELS AND STUDY THEIR BIOMEDICAL APPLICATION

A method for formation of insoluble hydrogels based on chitosane with different molecular weight was developed. Optimal conditions of hydrogel formation. The kinetics of nalidix acid and trymethazidine release and their diffusion coefficient in films were studied. Application perspectives of chitosane hydrogel as matrix for drug release have been shown.

Keywords: hydrogel, chitosane, nalidix acid, trymethazidine.

УДК 621.182

Малецький З. В., Мітченко Т. Є.

ПРО МЕХАНІЗМ ЗМІНИ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АНІОНІТІВ, ІМПРЕГНОВАНИХ ГУМІНОВИМИ РЕЧОВИНАМИ

Статтю присвячено вивченню взаємодії аніонообмінних смол із природними гуміновими речовинами, а саме – дослідженню механізму зміни фізико-хімічних властивостей аніонітів під впливом гумінових речовин різних типів. Експериментально обґрунтовано, що гідрофільність поверхні аніонітів є одним із визначальних факторів, які впливають на їхню сорбційну спорідненість стосовно домішок заліза в артезіанській воді.

Ключові слова: аніонообмінні смоли, аніоніти, гумінові речовини, домішки заліза.

Вступ

Аніонообмінні смоли (аніоніти) широко застосовуються у промислових процесах демінералізації води для потреб важкої та енергетичної промисловості, фармацевтичних виробництв та мікроелектроніки. Схеми водопідготовки таких виробництв, як правило, передбачають одну або дві стадії іонообмінної демінералізації – послідовної обробки води у катіонітових та аніонітових фільтрах. Оскільки іонообмінна демінералізація є одним із завершальних етапів водопідготовки, до іонітових фільтрів надходить вода, що пройшла попереднє очищення методами механічної фільтрації, коагуляції та освітлення [1]. Проте при використанні поверхневих водойм як

основного джерела водопостачання попереднє очищення не забезпечує повного видалення з води природних органічних речовин – гумінових та фульвокислот [2]. Цей фактор є достатньо суттєвим з огляду на те, що для більшості річок та озер України характерним є підвищений вміст гумінових речовин (ГР) [3]. Як наслідок, воді, що підлягає демінералізації, властива висока окиснюваність, а отже, іонообмінні смоли діють в умовах високого органічного навантаження.

Взаємодія аніонітів із ГР є причиною поступового зниження робочої іонообмінної ємності смол [4]. Це негативно впливає на технологічні та економічні показники процесу демінералізації в цілому та згодом робить аніоніти непридат-

ними для подальшого застосування за основним призначенням. Відпрацьовані аніонообмінні смоли являють собою тверді промислові відходи та підлягають захороненню [5]. Проте у попередніх працях [6] нами було показано, що процес «отруєння» аніонообмінних смол ГР має і позитивний ефект – гуміновмістні смоли проявляють підвищену сорбційну спорідненість до розчинних сполук заліза. На підставі результатів досліджень [6, 7] нами запропоновано розглядати взаємодію аніонітів з ГР як процес імпрегнування синтетичних іонообмінних полімерів природними органічними речовинами.

У попередніх дослідженнях [7] нами також показано, що процес імпрегнування аніонітів ГР, залежно від умов його проведення (часу контактування, циклічності, концентрації ГР) та власне природи ГР, може протікати за поверхневим або об'ємним механізмом. Однак це лише незначною мірою впливає на сорбційну здатність імпрегнованих аніонітів стосовно розчинних сполук заліза, оскільки результати стереомікроскопії поверхні та розрізів зерен після контакту з розчином Fe(II) свідчать про переважання поверхневої сорбції. В результаті цього процесу зерно вкривається пластівчастим шаром сполук заліза, що ущільнюється та зміцнюється під впливом ГР. В той же час через відсутність даних щодо зміни фізико-хімічних властивостей аніонітів внаслідок імпрегнування ГР, і в першу чергу характеристик поверхні, причини зазначених ефектів не були встановлені.

Таким чином, необхідно дослідити фізико-хімічні властивості аніонітів різних типів, імпрегнованих різними видами гумінових речовин, з метою встановлення зв'язку між характером зміни таких властивостей та впливом гумінових речовин на сорбційну спорідненість імпрегнованих аніонітів стосовно домішок заліза у природній артезіанській воді.

Матеріали та методи дослідження

Аніонообмінні смоли

Найбільш широко у промислових процесах демінералізації води застосовуються аніонооб-

мінні смоли на основі стиролових та акрилових сополімерів з дивінілбензолом – СДВБ та АДВБ, відповідно. За типом пористої структури полімерної матриці аніоніти класифікують на гелеві (*г*) та макропористі (*м*). Останні одержують шляхом введення на стадії синтезу матриці інертних пороутворювачів. Залежно від ступеня дисоціації функціональних груп, прищеплених до полімерної матриці, розрізняють сильноосновні (*СiА*) та слабоосновні (*СлА*) аніоніти.

Для дослідження були обрані чотири аніонообмінні смоли різних типів, що випускаються сучасною промисловістю (характеристики наведено у табл. 1):

- СлА АДВБ г – слабоосновнаакрилдівінілбензолнагелева;
- СiА СДВБ г – сильноосновнастиролдивінілбензолнагелева;
- СiА СДВБ м – сильноосновнастиролдивінілбензолна макропориста;
- СлА СДВБ м – слабоосновнастиролдивінілбензолна макропориста.

Гумінові речовини

Гумінові речовини прийнято класифікувати залежно від їхнього походження, стадії гуміфікації, молекулярно-масового складу та наявності тих чи інших функціональних груп [9]. Для дослідження були обрані два типи ГР:

• **ГР-1** – гумінові речовини останніх стадій гуміфікації, наявні у водах р. Дніпро. Препарат ГР одержували шляхом циклічного концентрування річкової води на аніонітах-органопоглиначах з подальшим виділенням ГР в лужно-сольовий розчин [6];

• **ГР-2** – гумінові речовини початкових стадій гуміфікації, одержані шляхом водної екстракції з рослинного матеріалу. Препарат готували безпосередньо перед проведенням досліджень з наважки сухого рослинного матеріалу.

Концентрацію ГР у водних розчинах визначили за показником перманганатної окиснюваності (г-О₂/л). Для розчину ГР-1 цей показник становив ≈ 4,5 г-О₂/л, а для ГР-2 – ≈ 3,5 г-О₂/л.

Найбільш важливими характеристиками ГР є їх молекулярно-масовий склад та наявність основних типів функціональних груп – феноль-

Таблиця 1. Характеристики аніонообмінних смол [8]

Смола	Функціональні групи	Полімерна матриця	Пористість	Грануло-метричний склад
СлА АДВБ г	Третинні амінні	Поперечно зшитий дивінілбензолом акриловий сополімер	Гелевий	Полідисперсний
СiА СДВБ г	Четвертинні амінні	Поперечно зшитий дивінілбензолом стироловий сополімер	Гелевий	Монодисперсний
СiА СДВБ м	Четвертинні амінні		Макро	Монодисперсний
СлА СДВБ м	Третинні амінні		Макро	Полідисперсний

них, аліфатичних спиртових, карбоксильних, альдегідних тощо [10]. Важливо також знати, яка частка загального вуглецю наявна у вигляді ароматичних сполук.

Для визначення молекулярно-масового розподілу ГР застосовували метод ексклюзивної хроматографії. Ексклюзивні хроматограми розчинів ГР були одержані за допомогою хроматографічної системи *Abimed*. Як елюент для ексклюзивної хроматографії застосовано 0,03М фосфатний буфер з рН 6,8. Колонку заповнювали гелем Тоуорепарл HW-55S (*Toso-Haas*, Японія) з діапазоном фракціонування 1-200 кДа за полідекстранами. Визначення мертвого об'єму колонки здійснювали за голубим декстраном з молекулярною масою 2 000 кДа. Повний об'єм колонки визначали за елюванням ацетону (ос.ч.). Для калібрування колонки в якості зразків порівняння були використані полістиролсульфонати натрію зі значенням молекулярної маси в піку 14; 20,7; 45,1 та 80,84 кДа (*Polymer Standard Service*, Mainz, Німеччина).

Ексклюзивні хроматограми наводяться в одиницях Kd, що розраховуються за формулою:

$$Kd = (V - V_0)/(V_t - V_0), \quad (1)$$

де V_0 – мертвий об'єм колонки, V_t – повний об'єм колонки.

Середньовагову молекулярну масу (M_w) визначали за формулою:

$$M_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i}, \quad (2)$$

де n_i – число i -тих молекул молекулярної маси M_i .

Середньочисельну молекулярну масу (M_n) визначали за формулою:

$$M_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i}. \quad (3)$$

Визначення наявності у препаратах ГР основних типів функціональних груп здійснювали за допомогою інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. ІЧ-спектри ГР записували за допомогою спектрометра з Фур'є перетворенням *Bruker IFS 80*. Інтерферограму знімали з використанням ртуть-кадмій-телуризового детектора з охолодженням рідким азотом. Препарати ГР попередньо висушували при 50 °С, потім змішували з бромідом калію (чда) у співвідношенні 1:50. Суміш ГР з бромідом калію висушували за температури 60–80 °С протягом 42 год з примусовою циркуляцією сухого повітря. Після цього зразки вакуумували та зберігали під вакуумом до моменту вимірювання. Вимірювання проводили, застосовуючи метод дифузійного відбиття. Одержані спектри інтерпретували з використанням баз даних Потсдамського університету [11].

Імпрегновані гуміновими речовинами аніонообмінні смоли

Імпрегнування аніонообмінних смол проводили шляхом обробки їх розчином ГР у лабораторних умовах. Наважку аніонообмінної смоли заливали розчином ГР і витримували в апараті для струшування протягом 6 год. Вміст ГР в аніонообмінних смолах визначали за різницею перманганатної окиснюваності вихідного та кінцевого розчинів.

ІЧ-спектри аніонообмінних смол записували з використанням двох методик – дифузійного відбиття та повного внутрішнього відбиття. Спектри одержували на тому самому обладнанні, що використовували при дослідженні ГР. Зразки іонообмінних смол попередньо висушували при 60 °С, після чого для визначення дифузійного відбиття зразки розтирали з бромідом калію у співвідношенні 1:50. Повне внутрішнє відбиття визначали для висушених зразків без спеціальної підготовки (недеструктивно).

Гідрофільність аніонообмінних смол визначали за тепловими ефектами змочування полярним (H_2O) та неполярним (C_6H_6) розчинниками [12]. Для цього наважку аніоніту масою 1 г висушували до постійної маси при 60 °С. Після чого визначали теплові ефекти змочування водою та бензолом в ізотермічному калориметрі з мішалкою. Вимірювання проводились з використанням високоточного термометра Бекмана, ціна поділки – 0,01 °С. Співвідношення теплових ефектів змочування водою та бензолом характеризує спорідненість до одного з розчинників та в цьому випадку є коефіцієнтом гідрофільності.

Сорбційні властивості імпрегнованих аніонітів відносно домішок заліза у природній артезіанській воді вивчали за динамічних умов. Вміст загального заліза у вихідній воді становив 0,52–2,1 мг/л, кисню 4,0–4,8 мг/л, рН 7,45–7,48. Використовували сорбційні колони діаметром 55 мм та висотою 250 мм, які заповнювали 300 см³ аніонообмінної смоли. Сумарно пропускали 1000 об'ємів вихідної води на об'єм аніоніту зі швидкістю 200 відносних об'ємів на годину. Кількість сорбованого металу визначали за різницею концентрацій у вихідній воді та фільтраті. Контрольний аналіз проводили за десорбцією металу у середовищі 1 М HCl.

Обговорення результатів

Дослідження властивостей гумінових речовин

Для оцінки впливу гумінових речовин на фізико-хімічні властивості імпрегнованих аніонообмінних смол було досліджено найбільш важливі характеристики ГР – молекулярно-масо-

вий розподіл та вміст основних типів функціональних груп.

На рис. 1 представлено ексклюзивну хроматограму препарату ГР-1.

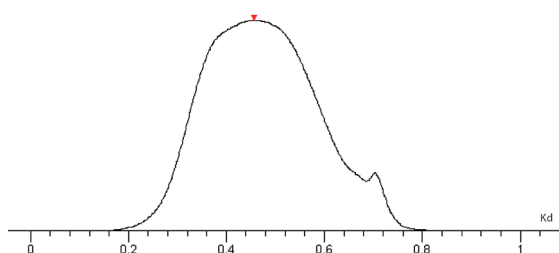


Рис. 1. Ексклюзивна хроматограма препарату ГР-1

Хроматограма ГР-1 являє собою мономодальний пік, в цілому характерний для природних розчинених органічних речовин [13]. Малоінтенсивний сигнал при 0,7 кДа свідчить про наявність у розчині невеликої кількості низькомолекулярних домішок, очевидно, компонентів лужно-солевого регенеранту.

Для препарату ГР-1 було також одержано хроматограму з паралельним записом сигналів абсорбції ультрафіолетового випромінювання характеристичної довжини хвилі 254 нм та розчиненого органічного вуглецю. Як видно з кривих, представлених на рис. 2, у препараті ГР-1 переважає органічний вуглець, що активно абсорбує випромінювання з довжиною хвилі 254 нм. Це вказує на те, що у досліджуваному зразку присутні переважно органічні речовини з конденсованими зв'язками, в тому числі ароматичної природи.

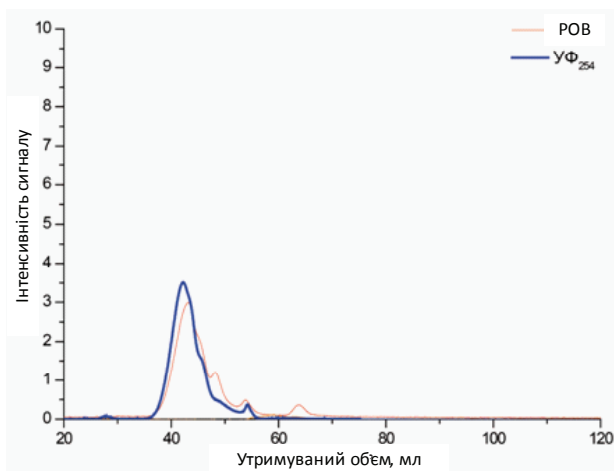


Рис. 2. Ексклюзивна хроматограма зразка ГР-1 з паралельним записом сигналів розчиненого органічного вуглецю (РОВ) та абсорбції випромінювання за 254 нм (УФ₂₅₄)

На рис. 3 представлено хроматограму препарату ГР-2, що складається з двох сигналів приблизно рівної інтегральної інтенсивності. При цьому адекватно охарактеризувати розчинені

органічні сполуки можна за першим піком. Походження другого піка пов'язано з присутністю у зразку сполук, здатних взаємодіяти з нерухомою фазою колонки. За нашими припущеннями, другий пік може належати лігнінам – речовинам, що містяться у здеревенилих стінках рослинних клітин.

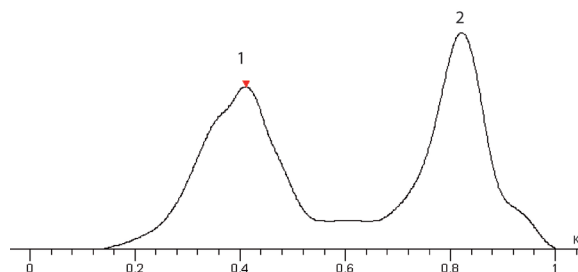


Рис. 3. Ексклюзивна хроматограма препарату ГР-2

Хроматограма зразка ГР-2 з паралельним записом сигналів абсорбції випромінювання з довжиною хвилі 254 нм та розчиненого органічного вуглецю наводиться на рис. 4. Як видно з розподілу піків, значна частка розчиненого органічного вуглецю не поглинає випромінювання при 254 нм. Це означає, що фракція ароматичних речовин у препараті ГР-2 значно нижча, ніж у ГР-1, тобто ГР-2 містить переважно сполуки з насиченими зв'язками.

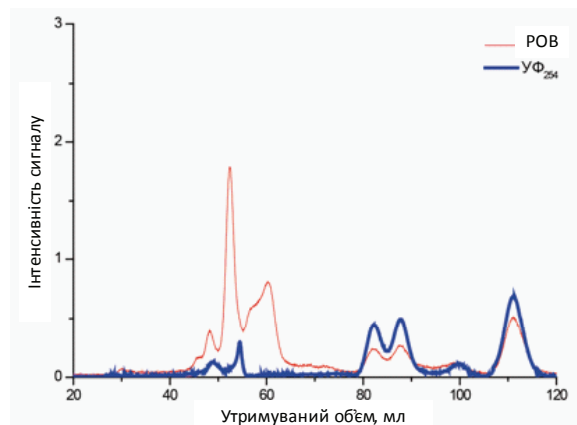


Рис. 4. Ексклюзивна хроматограма зразка ГР-2 з паралельним записом сигналів розчиненого органічного вуглецю (РОВ) та поглинання при 254 нм (УФ₂₅₄)

З метою нівелювання неексклюзивних ефектів для препарату ГР-2 було одержано хроматограму після попереднього центрифугування на фільтрі 3 кДа (рис. 5). За допомогою ультрафільтрації вдалося повністю видалити другий пік, що, за нашими припущеннями, відповідає лігнінам з молекулярною масою < 3 кДа.

За даними хроматограм, наведених на рисунках 1 та 5, із застосуванням формул (2) та (3) були розраховані молекулярно-масові характеристики розчинів ГР (див. табл. 2).

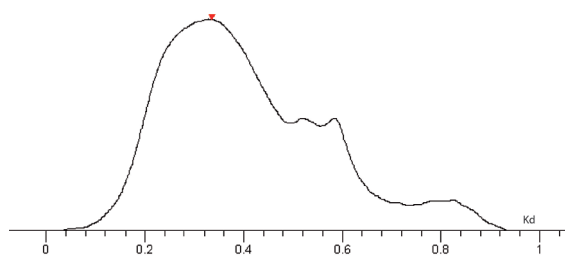


Рис. 5. Ексклюзійна хроматограма препарату ГР-2 після ультрацентрифування

Таблиця 2. Молекулярно-масові характеристики гумінових речовин

Препарат	Mw	Mn	Мр	Mw/Mn
ГР-1	3400	1700	2800	2,0
ГР-2	7400	1400	7100	5,2

Аналіз цієї таблиці показує, що середньочисельна молекулярна маса (M_n) в обох випадках приблизно однакова, а середньовагова (M_w) для ГР-2 вдвічі більша, ніж для ГР-1. Аналогічно, розподіл в піку (M_p) та дисперсність (M_w/M_n) вказують на переважання у зразку ГР-2 речовин більш високої молекулярної маси. Це пояснює ефекти взаємодії ГР з аніонітами, що спостерігалися нами в попередніх дослідженнях [7]: ГР-2 сорбуються переважно за поверхневим механізмом, в той час як молекули ГР-1 здатні проникати всередину зерна та поглинаються всім його об'ємом.

За допомогою спектроскопії в інфрачервоній ділянці була одержана інформація щодо наявності у зразках ГР-1 та ГР-2 функціональних груп певних типів. На рис. 6 показано ІЧ-спектри цих зразків, а в табл. 3 наведено інтерпретацію одержаних спектрів.

Аналіз даних табл. 3 показує, що ГР-2 практично не містять ароматичних сполук, на відмі-

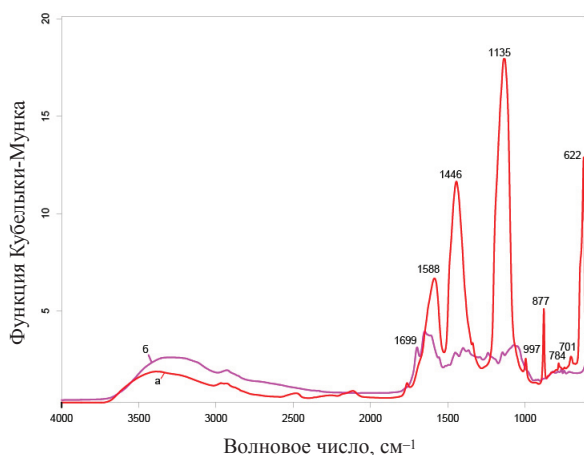


Рис. 6. Інфрачервоні спектри препаратів ГР-1 (а) та ГР-2 (б)

Таблиця 3. Інтерпретація ІЧ-спектрів препаратів гумінових речовин

$\bar{\nu}$, см ⁻¹	Інтенсивність на спектрах		Варіанти інтерпретації
	ГР-1	ГР-2	
1699	+	+ зм.	<chem>R-C(=O)-R</chem>
1588	++	++	<chem>-NH2</chem> <chem>C=N</chem>
1446	+++	+	<chem>-CH3</chem> <chem>CH2</chem>
1135	+++	+ зм.	<chem>-C-O-H</chem>
997	+	-	
877	++	-	
784	+	-	
701	+	-	
622	+++	-	

Примітки: «-» – пік у спектрі відсутній; «зм.» – пік зміщений; «+» – низька інтенсивність, «++» – середня інтенсивність, «+++» – висока інтенсивність.

нувід ГР-1, що впливає з розбіжності при 997–622 см⁻¹. Це підтверджує дані ексклюзійної хроматографії, що обговорювалися вище. Препарат ГР-1 містить більшу кількість спиртових та/або фенольних функціональних груп, ніж ГР-2, на що вказує різна інтенсивність піків при 1446, 1135 см⁻¹.

Таким чином, гумінові речовини ГР-1 та ГР-2 відрізняються як за молекулярно-масовими характеристиками, так і за вмістом функціональних груп. У препараті ГР-1 переважають молекули низької молекулярної маси з конденсованими зв'язками, в тому числі з ароматичною групою, а у ГР-2 навпаки – молекули високої молекулярної маси з насиченими зв'язками.

Дослідження властивостей імпрегнованих аніонітів

Аніонообмінні смоли були імпрегновані гуміновими речовинами ГР-1 та ГР-2. Дані щодо вмісту ГР в одержаних зразках імпрегнованих смол наведено на рис. 7, з якого випливає, що ГР-2 однаково інтенсивно поглинаються всіма типами аніонітів, а ГР-1 найбільш активно поглинає слабоосновний макропористий стирол-дивінілбензолний аніоніт.

Для вивчення взаємодії аніонообмінних смол із ГР методом ІЧ-спектроскопії було обрано два стиролдивінілбензолних зразки аніонітів, що відрізняються як за типом функціональних груп, так і за пористою структурою матриці – слабко-

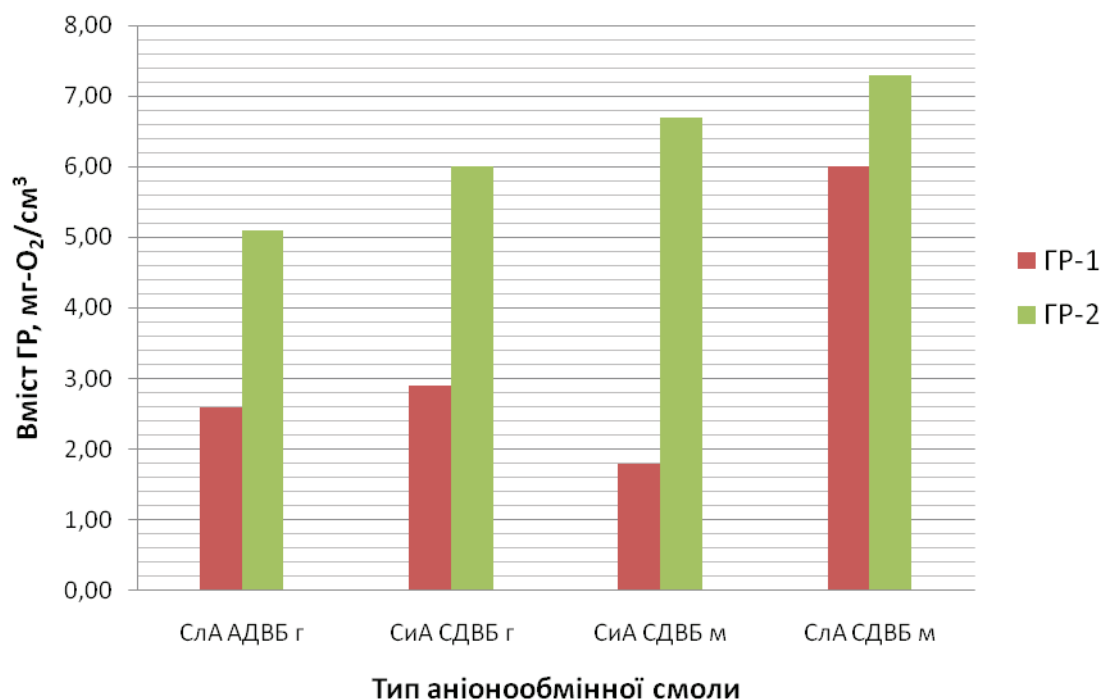


Рис. 7. Вміст ГР в імпрегнованих аніонітах

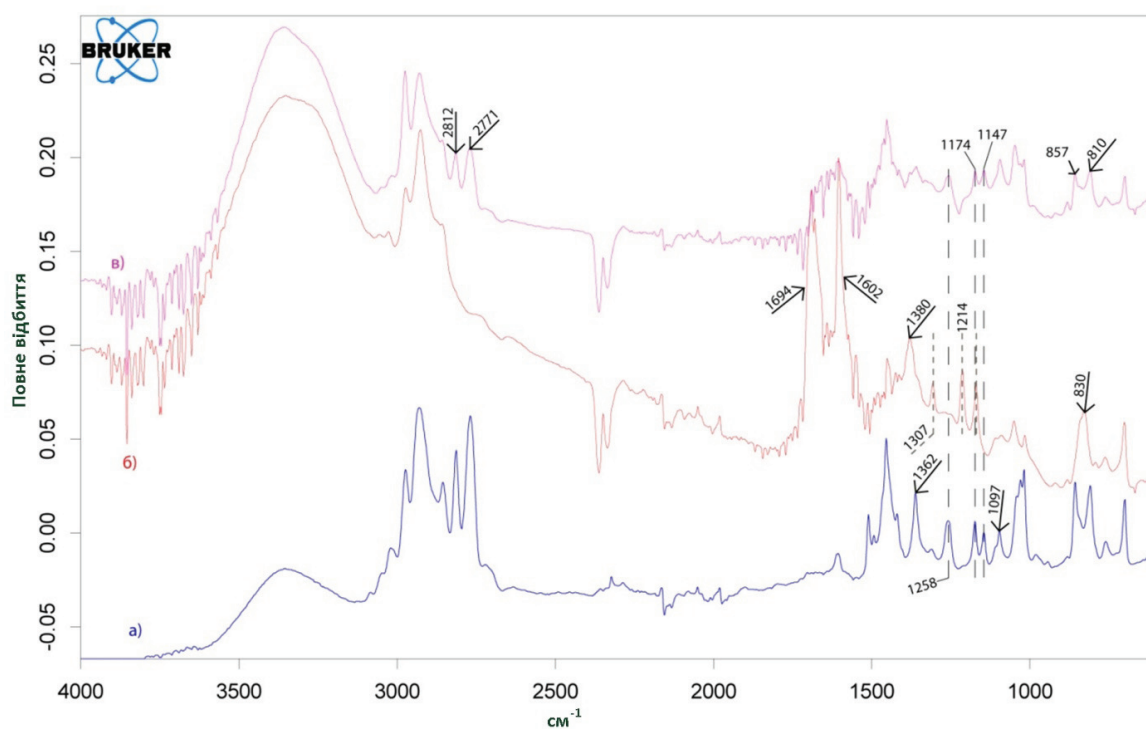


Рис. 8. Інфрачервоні спектри свіжого (а) та імпрегнованого ГР-1 (б) та ГР-2 (в) аніоніту СЛА СДВБ м

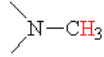



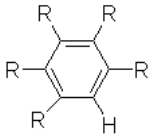
основний макропористий та сильноосновнийгелевий.

На рис. 8 наведено ІЧ-спектри свіжого та імпрегнованих ГР-1 та ГР-2 зразків аніоніту СЛА СДВБ м, записані за методом повного внутрішнього відбиття. Порівняльний аналіз та інтерпретація представлених спектрів наведено у табл. 4.

Наявність у спектрах імпрегнованих аніонообмінних смол піків у діапазоні 4000–3400 см⁻¹ та 2000–1500 см⁻¹ вказує на присутність фізично адсорбованої води. У випадку свіжого аніоніту активність у цих діапазонах незначна.

У спектрі аніоніту, імпрегнованого ГР-1, відсутні сигнали третинних аміних груп (2812, 2771, 1258 см⁻¹), що може свідчити про їхнє

Таблиця 4. Порівняльний аналіз та інтерпретація інфрачервоних спектрів свіжого та імпрегнованих зразків аніоніту СлА СДВБ м

$\bar{\nu}$, см ⁻¹	Присутність на спектрах			Варіанти інтерпретації
	Свіжий	ГР-1	ГР-2	
2812	+	-	+	 O-H _{хелатна}
2771	+	-	+	O-H _{хелатна}
1694	-	+	-	 різної природи
1602	-	+	-	
1380	-	+	-	O-H
1362	+	-	-	
1307	-	+	-	
1258	+	-	+	 C-N=O R ₃ ⁺ N-O ⁻
1174 1147	+	зм.	+	Прості ефіри
1097	+	-	+	
857	+	-	+	
830	-	+	-	
810	+	-	+	

екранування в результаті взаємодії з ГР. У випадку зразка, імпрегнованого ГР-2, ознаки екранування відсутні. Блокування ГР функціональних груп з наступним зниженням обмінної ємності аніонітів підтверджується низкою досліджень [4, 14].

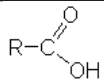
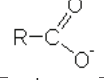
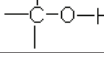
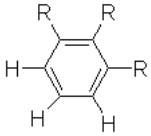
У спектрі аніоніту, імпрегнованого ГР-1, з'являються піки складних ефірів та карбоксильних груп. Це може бути причиною набуття аніонообмінами смолами властивостей амфолітів, відміченого в роботі [4].

Частотні зсуви у характеристичних піках ароматичної групи вказують на зміни в структурі її зв'язків або присутність нових сполук ароматичного ряду. Нові сигнали з'являються тільки у випадку взаємодії з ГР-1. В той же час зникають піки при 857 і 810 см⁻¹, що може свідчити про взаємодію ГР не тільки з функціональними групами, а й з матрицею аніоніту.

На рис. 9 наведено ІЧ-спектри свіжого та імпрегнованого ГР-1 та ГР-2 аніоніту СлА СДВБ г, записані у режимі повного внутрішнього відбиття, а їх аналіз та інтерпретація представлено в табл. 5.

Як показує аналіз спектральних характеристик СлА СДВБ г, імпрегнування ГР-1 та ГР-2 призводить до накопичення аніонітом сполук із карбоксильними та ефірними (піки при 2979,

Таблиця 5. Порівняльний аналіз та інтерпретація інфрачервоних спектрів свіжого та імпрегнованих зразків СлА СДВБ г

$\bar{\nu}$, см ⁻¹	Присутність на спектрах			Варіанти інтерпретації
	Свіжий	ГР-1	ГР-2	
2979	-	+	+	
1550	-	+	+	
1128	-	-	+	
1052	-	+	+	Ефірні групи різної будови
774	+	++	++	

1550, 1052 см⁻¹), а також зі спиртовими аліфатичними (1128 см⁻¹) функціональними групами. Це може бути причиною надбання аніонообмінною смолою амфолітних властивостей, як це вже було відмічено вище. Поступове підвищен-

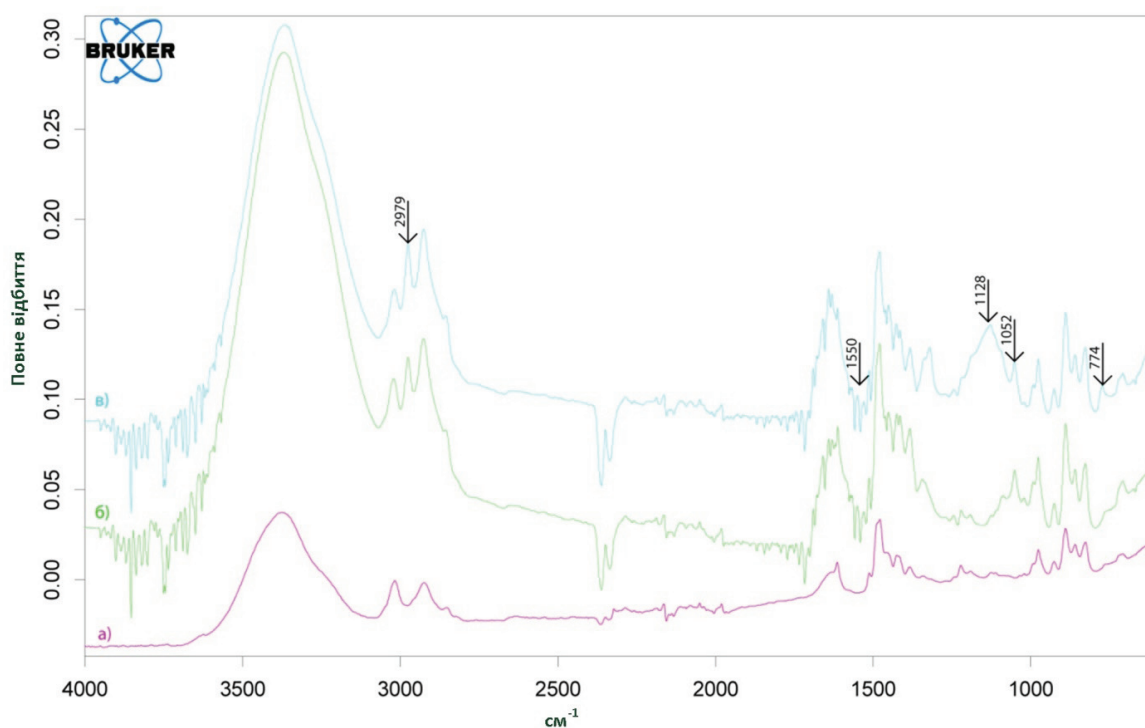


Рис. 9. Інфрачервоні спектри свіжого (а) та імпрегнованого ГР-1 (б) та ГР-2 (в) аніоніту СіА СДВБ г

ня інтенсивності піка при 774 см^{-1} свідчить про збільшення заміщення ароматичної складової в обох зразках імпрегнованого аніоніту.

Таким чином, імпрегнування аніонітів гуміновими речовинами призводить до накопичення у фазі смоли органічних речовин, що містять нові функціональні групи – карбоксильні, ефірні, фенольні, спиртові. Ці групи, з одного боку, можуть спричинити набуття аніонообмінними смолами властивостей амфолітів, а з другого, як у випадку ГР-1, призводять до блокування власних функціональних груп аніоніту. При цьому імпрегнування ГР-1 привносить у фазу смоли переважно ароматичні сполуки або речовини з конденсованими зв'язками, а ГР-2 навпаки вносять речовини аліфатичної природи. Імпрегновані аніоніти містять значно більшу кількість фізично адсорбованої води, ніж свіжі, що свідчить про зміну їх спорідненості до цієї полярної речовини.

Для оцінки зміни гідрофільності поверхні імпрегнованих аніонообмінних смол були визначені їхні питомі теплоти змочування водою та неполярним розчинником – бензолом. Значення коефіцієнтів гідрофільності (співвідношень визначених теплот) свіжих та імпрегнованих ГР аніонітів наведено на рис. 10.

Виходячи з поданих на рис. 10 показників, для свіжих аніонітів ряд зміни гідрофільності виглядає таким чином:

$$\text{СлА СДВБ м} < \text{СіА СДВБ г} \leq \text{СіА СДВБ м} \ll \text{СлА АДВБ г} \quad (1)$$

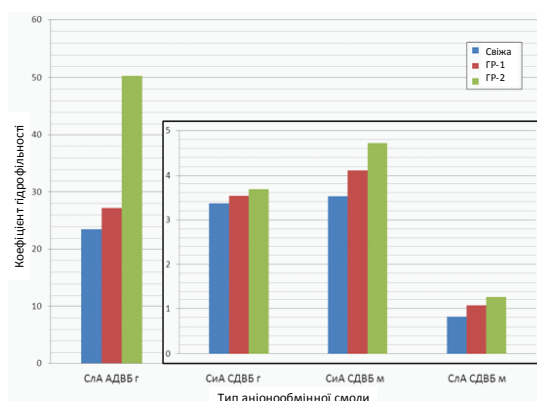


Рис. 10. Коефіцієнти гідрофільності свіжих та імпрегнованих ГР аніонітів

Присутність ГР, не змінюючи послідовності в ряду (1), призводить до суттєвого збільшення гідрофільності всіх аніонообмінних смол:

$$\text{Свіжі} < \text{Імпрегновані ГР-1} \ll \ll \text{Імпрегновані ГР-2} \quad (2)$$

При цьому ГР-2 значно більше підвищує гідрофільність аніонітів, ніж ГР-1.

За ступенем зростання гідрофільності під впливом ГР аніоніти різних типів утворюють ряд, характерний для обох типів ГР:

$$\text{СіА СДВБ г} < \text{СлА АДВБ г} \leq \leq \text{СіА СДВБ м} < \text{СлА СДВБ м} \quad (3)$$

Таким чином, підвищення гідрофільності аніонообмінних смол під впливом ГР пояснює відмічені раніше зміни в ІЧ-спектрах, що вказу-

ють на високий вміст фізично адсорбованої води в імпрегнованих аніонітах. При цьому сильніший ефект ГР-2 може бути пояснений переважанням у його складі речовин аліфатичної природи, гідрофільніших, ніж ароматичні, характерні для ГР-1.

Дослідження сорбційної здатності імпрегнованих аніонітів відносно домішок заліза в артезіанській воді

Дані щодо сорбції домішок заліза з природної артезіанської води свіжими та імпрегнованими ГР аніонообмінними смолами наведено на рис. 11.

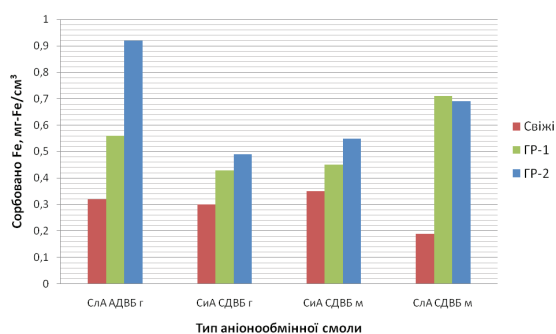


Рис. 11. Сорбція домішок заліза свіжими та імпрегнованими ГР аніонітами з природної артезіанської води

Аналіз даних, представлених на рис. 11 показує, що всі аніонообмінні смоли виявляють сорбційну здатність стосовно сполук заліза. При цьому спостерігається закономірність:

$$\text{Свіжі} < \text{Імпрегновані ГР-1} < \text{Імпрегновані ГР-2.} \quad (4)$$

Зіставлення рядів (2) та (4) дає підстави вважати, що однією із причин підвищення сорбційних властивостей імпрегнованих аніонітів стосовно сполук заліза є зміна їхньої гідрофільності.

Водночас варто звернути увагу, що найменшу кількість заліза сорбує найбільш гідрофобний аніоніт – свіжий СлА СДВБ м. Аніоніти інших типів акумулюють приблизно рівну кількість заліза. Це вказує на кореляцію між інтенсивністю сорбції сполук заліза свіжими аніонітами та гідрофільністю поверхні їхніх зерен, а також на менш значущий вплив такого фактора, як по-

руватість поверхні. Таким чином, очевидним є вплив гідрофільності поверхні зерен аніонітів на інтенсивність сорбції сполук заліза. Підвищення гідрофільності в результаті імпрегнування аніонообмінних смол гуміновими речовинами – основна причина їхньої високої сорбційної спорідненості відносно домішок заліза в артезіанських водах. Цей факт може бути пояснений, виходячи з механізму сорбції Fe^{2+} різними фільтрувальними матеріалами [15, 16], відповідно до якого початкова гідратація поверхні може бути лімітувальною стадією процесу сорбції в цілому.

Висновки

Проведення дослідження зміни фізико-хімічних властивостей аніонітів різних типів, імпрегнованих гуміновими речовинами різного молекулярно-вагового та функціонального складу, показало, що:

- імпрегнування аніонітів обома типами ГР призводить до акумулювання сполук з ефірними, карбоксильними, фенольними та спиртовими функціональними групами, що, з одного боку, може надавати їм властивості амфолітів, а з другого – впливати на властивості поверхні зерен смоли;
- взаємодія аніонітів із ГР-1, що відрізняються високим вмістом ароматичної складової та переважанням низькомолекулярних фракцій, призводить до блокування функціональних груп аніоніту. У випадку ГР-2, що містять переважно молекули високої молекулярної маси з насиченими зв'язками, подібний ефект не спостерігається;
- в результаті імпрегнування змінюються фізико-хімічні властивості поверхні аніонітів – підвищується їхня гідрофільність;
- гідрофільність поверхні є одним із факторів, що визначають сорбційну спорідненість аніонітів відносно розчинних сполук заліза.

Таким чином, імпрегновані гуміновими речовинами аніоніти з підвищеною гідрофільністю поверхні зерен можуть бути використані як гібридні сорбенти для видалення розчинних сполук заліза із природних артезіанських вод.

1. Кишневский В. А. Технологии подготовки воды в энергетике / В. А. Кишневский. – Одесса : Феникс, 2008. – 125 с.
2. Гончарук В. В. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды / В. В. Гончарук, Н. А. Клименко, Л. А. Савчина, Т. Л. Врубель, И. П. Козытник // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, №1. – С. 3–39.
3. Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б. Е. Рябчиков – М. : ДеЛиПринт, 2004. – 291 с.
4. Славинская Г. В. Фульвокислоты природных воды / Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев. – Воронеж: Воронежский государственный университет, 2001. – 235 с.
5. Hybrid sorbents based on exhausted anion exchange resins for iron removal / Desalination for the Environment / European Desalination Society. – Baden-Baden, 2009.
6. Development of Novel Multifunctional Sorbents on a Basis of Ion Exchange Resins Exhausted in Processes of Water Demineralization / 4th International Conference on Ion Exchange (Tokyo, Japan, 2007) / Japan Association of Ion Exchange.
7. Maletskyi Z. Properties of Anion Exchange Resins exhausted by Humic Compounds / Z. Maletskyi, T. Mitchenko, N. Makarova, W. Hoell // Desalination and Water Treatment. – 2011. – № 25. – P. 78–83.
8. DOWEX Ion Exchange Resins. Product Information / [Dow Liquid Separations] / Dow Chemical. – 2001. – 156 p.
9. Perminova I. V. Relationships between structure and binding

- affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: relevance of molecular descriptors / N. Yu. Grechishcheva, V. S. Petrosyan // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – № 33. – P. 3781–3787.
10. Perminova I. V. Development of a predictive model for calculation of molecular weight of humic substances. / I. V. Perminova, F. H. Frimmel, D. V. Kovalevskii, G. Abbt-Braun, A. V. Kudryavtsev // *Water Research.* – 1998. – № 32. – P. 872–881.
 11. Відкрита база даних спектральних характеристик речовин. – Режим доступу: <http://www.science-and-fun.de/tools/>. – Назва з екрана.
 12. Болдог Й. Й. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу «Поверхневі явища та дисперсійні системи» / Й. Й. Болдог, О. В. Чвірук. – К.: НТУУ «КПІ», 2000. – 56 с.
 13. Ghabbour E. A. Humic Substances: Molecular Details and Applications in Land and Water Conservation / E. A. Ghabbour, G. Davies – New York: Taylor & Francis, 2005. – 348 p.
 14. Bolto B. Removal of natural organic matter by ion exchange / B. Bolto, D. Dixon, R. Eldridge, S. King, K. Linge // *Water Research.* – 2002. – № 36. – P. 5057–5065.
 15. Comell R. M. The iron oxides- structure, properties, reactions, occurrence / R. M. Comell, U. Schwertmann. – VCH-Germany and USA, 1996. – 700 p.
 16. Tufekci N. Catalytic effect of high Fe(III) concentration on Fe(II) oxidation. / N. Tufekci, H. Z. Sarikaya // *Water Science and Technology.* – 1996. – № 34. – P. 389–396.

Z. Maletskyi, T. Mitchenko

ABOUT THE MECHANISM OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES TRANSFORMATION OF ANION EXCHANGE RESINS IMPREGNATED WITH HUMIC SUBSTANCES

The article is devoted to investigation of interaction between anion exchange resins and natural organic matter – humic substances. This interaction takes place in industrial water demineralization processes. In our previous works it was shown that anion exchange resins containing humic substances get higher sorption ability aimed to dissolved iron compounds. In current work changes in physico-chemical properties of anion exchange resins impregnated with humic substances in laboratory conditions have been studied. It is demonstrated that hydrophilicity is one of the major factors affecting sorption ability of anion exchange resins to retain iron impurities from groundwater.

Keywords: anion exchange resins, humic compounds, iron impurities.

УДК 544.777

Чабан М. О., Давідовіч І. С., Антонюк Н. Г., Білько Д. І., Бурбан А. Ф.

ОДЕРЖАННЯ рН-ЧУТЛИВИХ АЛЬГІНАТ-АГАРОВИХ МІКРОКАПСУЛ ДЛЯ КОНТРОЛЬОВАНОГО ВИВІЛЬНЕННЯ БІЛКОВИХ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ

Одержано альгінат-агарові мікрокапсули мікроемульсійним та методом екструзії для пероральної доставки білкових лікарських засобів. Досліджено вплив вмісту агару на розмір, набрякання та кінетику вивільнення бичачого альбуміну сироватки. Проаналізовано відповідність одержаних мікрокапсул вимогам до систем контрольованого вивільнення лікарських засобів.

Ключові слова: рН-чутливі мікрокапсули, мікроемульсійний метод, метод екструзії.

Вступ

Для прийому ліків пероральний шлях вважається найбільш зручним, але непридатним для білкових препаратів, оскільки вони швидко руйнуються під дією кислотного середовища шлунка та ензимів тонкого кишечника. На сьогоднішній день розроблені способи подолання цих проблем за допомогою капсулювання препаратів. Крім звичайних капсул, які просто запобігають контакту препарату із зовнішнім середовищем до повного розчинення капсули, розробляються системи адресної доставки ліків на

нішній день розроблені способи подолання цих проблем за допомогою капсулювання препаратів. Крім звичайних капсул, які просто запобігають контакту препарату із зовнішнім середовищем до повного розчинення капсули, розробляються системи адресної доставки ліків на