

БИООРГАНИЧЕСКАЯ И МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ

УДК 631.472.56:631.41

НАПРАВЛЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ ПО НОВОЛАЧНОМУ ТИПУ

М.М. Герцен, Е.Д. Дмитриева, О.С. Яничкина, С.В. Иванов

Тульский государственный университет, г. Тула
Кафедра химии

С помощью направленной химической модификации гуминовых кислот торфов по типу фенол-формальдегидной поликонденсации получены фенол – гуминовые новолаки с различными мономерами, отличительной особенностью которых является увеличенное количество функциональных групп, следовательно, сорбционных центров, доступных для связывания токсикантов. Выход фенол – гуминовых новолаков составил 53-57%. Установлена морфология строения модифицированных гуминовых кислот торфов различного генезиса: при проведении поликонденсации по новолачному типу гуминовых кислот сфагнового переходного торфа образуется разветвленная структура, при поликонденсации гуминовых кислот черноольхового низинного торфа - фенольные фрагменты, которые за счет дополнительной поликонденсации создают плотную упаковку на поверхности полимера. Показано, что при проведении полимеризации гуминовых кислот черноольхового низинного торфа происходит сшивка только концевых фрагментов гуминовых веществ.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, торф, химическая модификация, фенол-гуминовые новолаки

DOI 10.26456/vtchem2019.4.18

В настоящее время всё большую актуальность приобретает разработка технологий рекультивации загрязненных объектов окружающей среды. Эффективным методом очистки различных по химическому составу промышленных и бытовых отходов представляет использование сорбентов на основе природных, экологически безопасных веществ – гуминовых кислот. Гуминовые кислоты (ГК) являются наиболее химически активной частью бурого угля, торфа, почвенного гумуса, сланцев и донных отложений [1]. Это делает их уникальными объектами для решения химически важных задач экологической направленности. Так как реакционная способность гуминовых кислот обусловлена наличием различных сорбционных центров, состоящих из набора функциональных групп, способных

связывать катионы металлов и другие токсиканты, то целесообразно проводить направленную химическую модификацию ГК для их увеличения и, соответственно, улучшения их связывающей способности[2]. Известно применение модифицированных гуминовых кислот, полученных из алкилированного по фенольным гидроксилам лигнита, характеризующего повышенным содержанием ароматических и фенольных компонентов [3]. Интерес к химической модификации гуминовых кислот разного происхождения обусловлен прежде всего возможностью получения препаратов с ценными и заданными свойствами, которые превосходят исходные гуминовые кислоты, оставаясь при этом экологически чистыми природными соединениями. Необходимость проведения процесса с минимальным разрушением исходной структуры гуминовых кислот играет важную роль в выборе метода модификации, поскольку было установлено, что вся молекула гуминовых кислот в целом отвечает за биологический эффект [4]. С точки зрения нежелательности использования сложных условий в процессе модификации распространен метод изменения исходной структуры гуминовых кислот с помощью ацилирования [5], что, несомненно, оказывает сильное влияние на биологический эффект синтезированных препаратов. Наличие ионообменных карбоксильных групп и фенольных гидроксильных, а также электронодонорных функциональных групп способствует процессу ионного обмена и образованию комплексов ГК и токсичных элементов и создает перспективы для разделения и экстракции катионов металлов из различных сред и для очистки сточных и промышленных вод. Целенаправленная химическая модификация гуминовых кислот может увеличить содержание желаемых функциональных групп и тем самым улучшить сорбционные характеристики гуминовых кислот.

Препараты на основе гуминовых кислот, полученные их направленной химической модификацией, характеризуются повышенным содержанием в них функциональных групп, что сопровождается увеличением биологической активности и детоксицирующих свойств по отношению к различным экотоксикантам[6]. Специфическая структура и физико-химические свойства гуминовых кислот позволяют использовать их как в качестве сорбционно-обменных материалов в процессах очистки сточных вод, так и при получении биологически активных удобрений, содержащих микроэлементы.

Целью работы является проведение химической модификации, направленной на внедрение в структуру гуминовых кислот фенольных фрагментов, что будет способствовать усилению их сорбционных свойств по отношению к катионам тяжелых металлов.

Экспериментальная часть

Объектами данного исследования являются гуминовые кислоты торфов Тульской области – черноольхового низинного торфа (ЧНТ) и сфагнового верхового торфа (СПТ), выделенные по методикам, описанным в ранее опубликованных работах [7-8]. Для обогащения гуминовых кислот фенольными гидроксильными группами проводили синтез фенол-гуминовых сополимеров по новолачному типу [9]. Для этого в двугорлую колбу, снабженную термометром и обратным холодильником, помещали навеску ГК (0,5 г), предварительно растворенную в 25 мл 1Н раствора NaOH, и доводили объем полученного раствора ГК до 50 мл раствором фонового электролита NaNO_3 . Затем при интенсивном перемешивании вносили 25 мл 1М HCl. Эту операцию проводили для нейтрализации полученного раствора и перевода ГК в коллоидное состояние. К суспензии ГК добавляли 100 мг фенола. Для получения сополимеров, способных к окислительно-восстановительным взаимодействиям, в качестве мономеров использовали фенол и гидрохинон или фенол и пирокатехин в мольном соотношении 1:1. Затем в колбу добавляли дигидрат щавелевой кислоты на кончике шпателя. После чего в реакционную смесь вносили 0,453 мл 35% раствора формальдегида. Смесь кипятили в течение часа, затем для завершения реакции поликонденсации реакционную смесь упаривали. Полученный продукт растирали в ступке и промывали дистиллированной водой путем многократного центрифугирования и декантации промывных вод. Непрореагировавший фенол и образовавшийся гомополимер экстрагировали из водной суспензии гуминового сополимера диэтиловым эфиром. Промытый препарат диализовали против дистиллированной воды до отрицательной реакции промывных вод на Cl^- по AgNO_3 . Полученный препарат сушили в сушильном шкафу при температуре 60°C . Высушенный образец перемещали в эксикатор над P_2O_5 [10-11]. Шифры полученных препаратов указаны в таблице 1.

Полноту проведения модификации оценивали с помощью метода атомно – силовой микроскопии.

Образцы для АСМ-анализа получали путем осаждения 200 мкл суспензии ГК на свежееотслоенные пластинки слюды, которые после этого помещались на 3 минуты в муфельную печь, нагретую до 360°C . Частицы, слабо связанные с поверхностью слюды, сдувались струей азота [12].

Таблица 1.

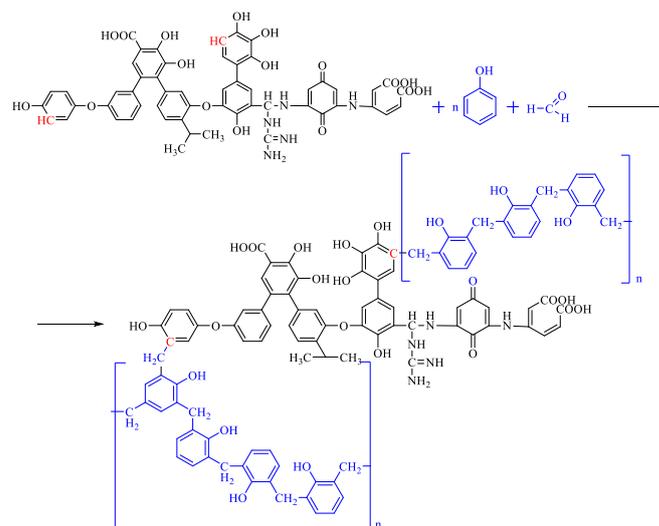
Обозначение и описание фенол-гуминовых новолаков

Шифр препарата	Характеристика препарата
ФГН (СПТ) ₁₀₀	Фенол-гуминовый новолак сфагнового переходного торфа (ГВ:фенол = 1г:100мг)
ФГН (СПТ) _{гх}	Фенол-гуминовый новолак сфагнового переходного торфа (ГВ:гидрохинон = 1г:100мг)
ФГН (СПТ) _{пх}	Фенол-гуминовый новолак сфагнового переходного торфа (ГВ:пирокатехин = 1г:100мг)
ФГН (ЧНТ) ₁₀₀	Фенол-гуминовый новолак черноольхового низинного торфа (ГВ:фенол = 1г:100мг)
ФГН (ЧНТ) _{гх}	Фенол-гуминовый новолак черноольхового низинного торфа (ГВ:гидрохинон = 1г:100мг)
ФГН (ЧНТ) _{пх}	Фенол-гуминовый новолак черноольхового низинного торфа (ГВ:пирокатехин = 1г:100мг)

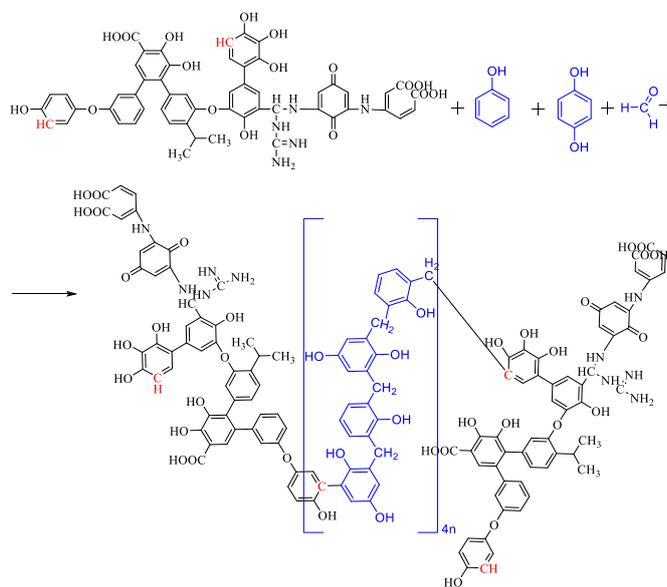
Образцы гуминовых кислот, сорбированных на гидрофильной слюде, исследовали с помощью атомно-силового зондового микроскопа SolverPRO в полуконтактном режиме. Характеристики микроскопа: форма кантилевера – прямоугольная; рабочая частота 0.2–2 Гц; минимальный размер сканируемой поверхности 500x500x3 нм; минимальный шаг сканирования 0,006 нм; размер кантилевера 1.6x3.6 мм; толщина кантилевера 0.4 мм; размер острия (иглы) 10–20 мкм. Обработку изображений проводили с помощью программы Nova 1.0.26 RC1 Build 914[13].

Результаты и обсуждение

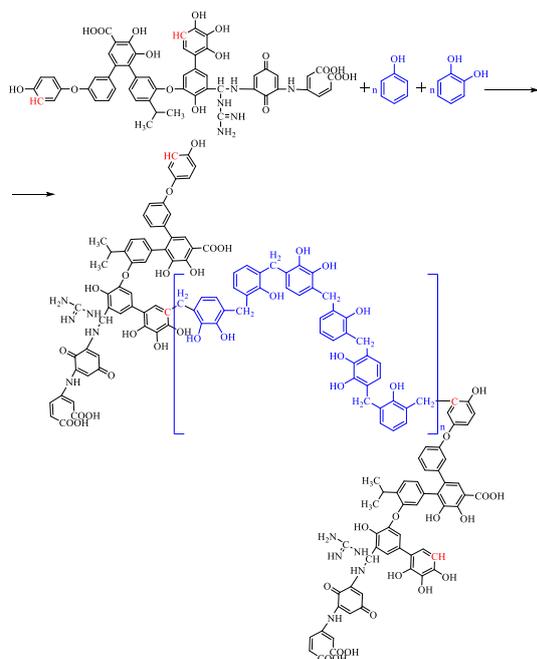
Реакция получения гуминовых сополимеров по новолачному типу является гетерогенной. Поэтому перед проведением фенолформальдегидной сополиконденсации необходимо перевести ГК в коллоидное состояние. Взаимодействие ГК с фенолом, гидрохиноном и пирокатехином могут быть выражены уравнениями, представленными на рис. 1, цветом показаны реакционные центры в составе гуминовых кислот и модифицирующие реагенты.



a)



б)



в)

Р и с . 1 . Взаимодействие гуминовых кислот с: а) фенолом; б) гидрохиноном; в) пирокатехином

Полученные образцы представляют собой темно-коричневые вещества, внешне не отличающиеся друг от друга, малорастворимы в щелочи, не растворимы в кислой и нейтральной среде, термостабильны. Выход препаратов по новолачному типу в среднем составляет 53-57% для всех исследуемых образцов. Поликонденсация в кислой среде позволяет получить полимеры – фенол-гуминовые новолаки, в которых участки гуминовых кислот сшиваются с линейными фрагментами полимера, независимо от исходного мономера: фенола, гидрохинона и пирокатехина. Поликонденсация гуминовых кислот с пирокатехином и гидрохиноном совместно с фенолом в равных массовых соотношениях позволяет получить модифицированные гуминовые кислоты, с более длинной полимерной цепью и дополнительно обогащенными фенольными гидроксильными группами, что предположительно увеличит общую сорбционную способность ГК по отношению к ионам тяжелых металлов.

Структурные особенности молекул модифицированных гуминовых кислот, сорбированных на гидрофильной слюде, доказывали

методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме в водной среде (рисунок2).

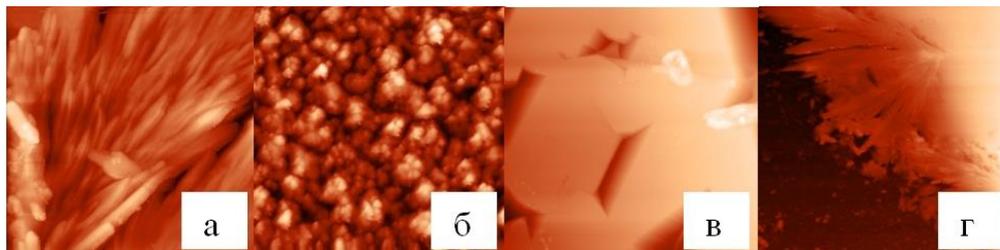


Рис. 2. Изображения рельефа поверхностей:(скан 5x5 мкм) нативных гуминовых кислот торфов на гидрофобной среде: а – черноольхового низинного торфа, б – сфагнового переходного торфа; (скан 10x10 мкм) модифицированных гуминовых веществ торфов на гидрофильной слюде: в – черноольхового низинного торфа, г – сфагнового переходного торфа

Молекулы гуминовых кислот черноольхового низинного торфа, удерживаемые силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями, образуют плотную, ровную поверхность без включений. Молекулы гуминовых кислот сфагнового переходного торфа в отличие от ГК(ЧНТ), не образуют единой структуры, а объединяются в агломераты диаметром 500–700 нм и длиной 200–400 нм с неоднородной поверхностью. Они представляют собой дисковые структуры диаметром 230–330 нм и длиной 19–25 нм[12].

При модификации ГК(ЧНТ) по новолачному типу образовались плотные ровные структуры, по виду напоминающие параллелепипед, без каких-либо дефектов поверхности. Длина структур – 5-7 мкм, ширина – 3-4 мкм, высота 400-500 нм.

В отличие от ФГН(ЧНТ), ФГН(СПТ) представляют собой разветвленную сетчатую, либо перистую, структуру. Высота данных структур, в отличие от ФГН(ЧНТ), не превысила 150 нм. Так же наблюдается большое количество отдельных сферических молекул диаметром около 300 нм и толщиной 20-30 нм. Данные молекулы находятся обособлено, агрегирования между ними не наблюдается. Предположительно это молекулы исходных ГК(СПТ), которые не были сшиты в процессе поликонденсации.

Различие в структуре фенол-гуминовых новолаков разных торфов можно объяснить тем, что вследствие изначально более плотной структуры ГК(ЧНТ) произошла дополнительная поликонденсация между находящимися рядом молекулами фенола, которые создали ещё более плотную поверхностную структуру, чем исходные гуминовые вещества. Для гуминовых кислот сфагнового переходного торфа дополнительной сшивки не произошло, вследствие чего

поликонденсация прошла только «в сторону», образовав сетчатую структуру.

Заключение

Проведена химическая модификация гуминовых кислот по типу поликонденсации и получены фенол – гуминовые новолаки с различными мономерами, которая приводит к увеличению общей сорбционной способности гуминовых кислот. Выход фенол – гуминовых новолаков составил 53-57%.

Методом атомно-силовой микроскопии определена морфология строения гуминовых кислот торфов различного происхождения при проведении модификации. При проведении поликонденсации по новолачному типу гуминовых кислот сфагнового переходного торфа образуется разветвленная структура, в то время как при поликонденсации гуминовых кислот черноольхового торфа фенольные фрагменты, за счет дополнительной поликонденсации, создают плотную упаковку на поверхности полимера. При проведении полимеризации гуминовых кислот черноольхового низинного торфа происходит сшивка только концевых фрагментов гуминовых веществ.

Список литературы

1. Орлов Д.С, Садовникова Л.К., Саврова А.Л. // Докл. РАН. 1995. Т.345 (№4). С. 535–537.
2. Laig W. // Soil Components. 1975. V.1. P. 211.
3. Новикова Л.Н. [и др.] // Химия твердого топлива. 2010. №2. С. 14–24.
4. Наумова Г.Н., Стригуцкий В.П., Жмакова Н.А., Овчинникова Т.Ф. // Химия твердого топлива. 2001. №2. С. 3–13.
5. Birben N.C. [et al] // Catalysis Today. 2015. V. 240. P. 125–131.
6. Klavins M., Sire J. // Peat and Mires. 2009. V. 4. P. 175–197.
7. Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М. Сюндюкова К.В. // Химия растительного сырья. 2017. №4. С. 187–194.
8. Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Сюндюкова К.В. // Ежемесячный научный журнал Международного научного института "EDUCATIO" ISSN 34567-1769. 2014. № 4 (2). С. 152–154.
9. Коваленко А.Н. Получение и характеристика гуминовых производных, обогащенных хиноидными фрагментами. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2004. 73с.
10. Santana M.A.E., Baumann M.G.D. // Journal of Wood Chemistry and Technology. 1996. V. 16. P. 1–19.
11. Calve L.R. Fast cure and pre-cure resistant cross-linked phenol-formaldehyde adhesives and methods of making same. United States Patent 5173527. 1992.

12. Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М., Осина К.В. // Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия. 2018. Т. 5. № 2. С. 127–137.
13. Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М., Осина К.В. // Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2019. № 1(35). С. 134-146

DIRECTED CHEMICAL NOVOLAC-TYPE MODIFICATION OF HUMIC ACIDS OF PEATS

M.M. Gertsen, E.D. Dmitrieva, O.S. Yanichkina, S.V. Ivanov

Tula State University, Tula
Department of Chemistry

Using the directed chemical modification of humic acids of peats according to the type of phenol-formaldehyde polycondensation, phenol-humic novolacs with various monomers are obtained, a distinctive feature of which is an increased number of functional groups, therefore, sorption centers available for binding of toxicants. The yield of phenol - humic novolacs was 53-57%. The morphology of the structure of modified humic acids of peats of various genesis has been established: when polycondensation is carried out according to the novolac type of humic acids of sphagnum transitional peat, a branched structure is formed, while polycondensation of humic acids of black alder fen peat forms phenolic fragments, which create dense packing on the surface due to additional polycondensation. It was shown that during polymerization of humic acids of black alder fen peat, only terminal fragments of humic substances are crosslinked.

Keywords: humic acids, peat, chemical modification, phenol-humic novolaki

Об авторах:

ГЕРЦЕН Мария Михайловна – аспирант кафедры химии Естественно-научного института, Тульский государственный университет, e-mail: mani.leontyeva@gmail.com

ДМИТРИЕВА Елена Дмитриевна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры химии Естественно-научного института, Тульский государственный университет, e-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru

ЯНИЧКИНА Ольга Сергеевна – магистрант кафедры химии Естественно-научного института, Тульский государственный университет, e-mail: olgayanichkina@rambler.ru

ИВАНОВ Сергей Викторович – аспирант кафедры химии Естественно-научного института, Тульский государственный университет, e-mail: S89539712222@yandex.ru