

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА ПОВЕРХНОСТНО
ИМПРИНТИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛАМИ ХОЛЕСТЕРИНА
ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ НА СРОДСТВО
СОРБЦИОННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ К ЦЕЛЕВОМУ СОРБТИВУ**

Одним из способов увеличения сродства сорбционной поверхности полимерного сорбента является модификация матрицы полимера методом молекулярного импринтинга. Кроме того, различные методы синтеза импринтированных полимерных сорбентов, могут влиять на силу сродства их поверхностей к сорбируемому компоненту. Изучение сорбционных поверхностей полимерных сорбентов возможно с помощью изотерм равновесной сорбции.

Целью исследования являлось сравнение сродства сорбционных поверхностей импринтированных сорбентов (МИПов) серии 1 (МИП-1), синтезированных в *n*-пропанол, и полимерных Se-содержащих сорбентов серии 2, синтезированных по типу эмульсии Пикеринга (МИП-2). Синтез полимерных сорбентов серии 1 и серии 2 осуществлялся свободной радикальной сополимеризацией 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ЭГДМА). Общая концентрация сомономеров в полимеризационной смеси составляла 30 мас%, соотношение ГЭМА и ЭГДМА – 84 мол% и 16 мол%, соответственно. Особенностью метода синтеза МИП-2 являлось присутствие наночастиц Se, стабилизированных поли-N-винилпирролидоном, в качестве стабилизаторов мономерных капель. Обе реакции сополимеризации инициировали системой персульфат аммония – аскорбиновая кислота (ПСА-АК) в количестве 2.0 мас% для МИП-1 и 1.0 мас% для МИП-2, массовое соотношение компонентов инициирующей системы ПСА-АК составляло 1.15:1 [2]. На заключительном этапе формирования гранул, холестерин вводился в качестве темплатных молекул для осуществления молекулярного импринтинга в поверхностном слое. Содержание холестерина в реакционных смесях составляло 2 мол% (МИП-1-2, МИП-2-2), 4 мол% (МИП-1-4, МИП-2-4) и 6 мол% (МИП-1-6, МИП-2-6), рассчитанных по отношению к массе сомономеров. Контрольные полимеры (КП-1 и КП-2) были синтезированы аналогично без введения темплатных молекул холестерина. Равновесная сорбция холестерина осуществлялась на фракции сорбентов 160-315 мкм при 293К и 310К.

Изотермы сорбции холестерина, полученные на КП-1 и МИП-1-2 при температуре 293К, относятся к типу изотерм S1 из классификации Джайлза [1], а изотерма сорбции на МИП-1-4 – к типу S3, что свидетельствует о низком сродстве сорбционных поверхностей сополимеров ГЭМА-ЭГДМА к сорбтиву. Изотерму на МИП-1-6 – к типу H1, что указывает на высокое сродство сорбтива к сорбенту. Следовательно, введение темплатов холестерина в количестве 2 мол% и 4 мол% (МИП-1-2 и МИП-1-4), возможно, не привело к значительному изменению сорбционной поверхности полимерной сетки. Однако, дальнейшее увеличение количества вводимых темплатов до 6 мол% при синтезе МИП-1-6 приводило к увеличению сродства сорбционной поверхности к молекулам сорбтива.

При исследовании изотерм сорбции при 310К было показано, что сорбция на КП-1, МИП-1-2 и МИП-1-4 стала описываться изотермами типа H3, что свидетельствует о высоком сродстве сорбционной поверхности, а на МИП-1-6 – типом S3. Однако, изменение типа изотермы сорбции на МИП-1-6 от H1 к S3, свидетельствовало об уменьшении сродства поверхности полимерной матрицы к сорбтиву с увеличением температуры. Следовательно, модификация полимерной сетки 6 мол% холестерина привела к ухудшению сорбции и снижению сродства поверхности МИП-1-6 к молекулам холестерина при увеличении температуры сорбции.

При 293К изотерму сорбции холестерина на КП-2 можно отнести к изотерме типа S1, что может свидетельствовать о том, что КП-2 обладает сорбционной поверхностью с низким сродством к холестерину. Введение темплатов холестерина в количестве 2мол% позволило усилить сродство сорбционной поверхности МИП-2-2 к сорбтиву (L3). Однако, при модификации полимерной сетки 4мол% наблюдалось снижение сродства поверхности полимера МИП-2-4 (S3). Дальнейшее увеличение количества темплатов до 6 мол% при синтезе МИП-2-6, позволило значительно усилить сродство поверхности полимера к сорбируемому холестерину.

При 310К изотерма сорбции на КП-2 относится к типу, характеризующему высокое сродство (H3). Введение темплатов холестерина (2мол% и 4мол%) привело к улучшению доступности сорбционных центров МИП-2-2 и МИП-2-4 (С тип) при изменении температуры сорбции. Однако, изменение типа изотермы сорбции на МИП-2-6 не наблюдалось (H3). Модификация сорбционной поверхности введением 6мол% холестерина позволила синтезировать полимерный сорбент с высоким сродством к молекулам холестерина при сорбции при обеих температурах.

При сорбции холестерина на КП-1 и КП-2 изотермы принадлежат к одному типу изотерм из классификации Джайлза как при 293К (S1), так и при 310К (H3). Вероятно, различные методы синтеза значительно не повлияли на сорбционную поверхность контрольного сополимера ГЭМА-ЭГДМА.

При температуре 293К сравнение изотерм сорбции на Se-содержащих МИПах, синтезированных по типу эмульсии Пикеринга (серия 2), и МИПах, синтезированных в растворе n-пропилового спирта (серия 1), показало, что изотерма сорбции на МИП-2-2 относится к типу изотермы L3, в отличие от МИП-1-2 (S3), в то время как изотерма сорбции на МИП-2-4 и МИП-1-4 – к типу S3. Однако, изотерма сорбции на МИП-2-6 описывается типом H3, а на МИП-1-6 – типом H1. Таким образом, присутствие наночастиц Se в полимеризационной смеси при синтезе МИП-2-2, привело к увеличению сродства сорбционной поверхности полимерного сорбента к холестерину по сравнению с МИП-1-2, в то время как при синтезе МИП-2-4, возможно, не привело к значительному изменению сорбционной поверхности. Однако, при синтезе как МИП-2-6, в присутствии наночастиц Se, так и при синтезе МИП-1-6, происходило формирование сорбционных поверхностей с высоким сродством к сорбтиву.

В свою очередь, сравнение изотерм сорбции при температуре 310К показало, что сорбция на МИП-2-2 и МИП-2-4 описывается типом изотерм C, в отличие от МИП-1-2 и МИП-1-4 (H3), а на МИП-2-6 – типом H3, в отличие от МИП-1-6 (S3).

В результате, синтез МИПов по типу эмульсии Пикеринга в присутствии наночастиц Se, позволил осуществить модификацию полимерной матрицы, что привело к улучшению доступности сорбционных центров МИП-2-2 и МИП-2-4 (по сравнению с МИП-1-2 и МИП-1-4), а также позволил создать МИП-2-6 с поверхностью, обладающей высоким сродством к холестерину при температуре сорбции 310К.

Таким образом, сравнение сорбционных поверхностей поверхностно импринтированных полимерных сорбентов серии 1 и серии 2 показало, что поверхности МИПов, синтезированных обоими методами, могут обладать высоким сродством к целевому сорбтиву. Показано, что при ведении в полимеризационную смесь 6 мол% холестерина наблюдалось высокое сродство сорбционных поверхностей полимеров при температуре сорбции 293К. Установлено, что синтез в присутствии наночастиц селена, позволил создать сорбционную поверхность МИП-2-6 с высоким сродством к холестерину при температуре сорбции 310К. Также показано, что при температуре сорбции 310К на Se-содержащих МИПах (МИП-2-2 и МИП-2-4) улучшалась доступ-

ность сорбционных центров по сравнению как с КП, так и с остальными импринтированными полимерными сорбентами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта № 19-33-90003).

ЛИТЕРАТУРА

1. Giles C.H. et al. // J. Chem. Soc. 1960. P. 3973. <https://doi.org/10.1039/jr9600003973>.

2. Polyakova I. V. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V.90. № 6. P. 901. <https://doi.org/10.1134/s1070427217060106>.