



УДК 543.054:547.466

Исследование сорбции пальмитиновой кислоты полимерами на основе частично имидизированной полиамидокислоты

Кривоносова И.А., Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Фалалеев А.В.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 2.09.2014 г.

С использованием установки с кондуктометрическим детектором изучена сорбция пальмитиновой кислоты полимерами на основе частично имидизированной полиамидокислоты в режиме on-line. На основании изотерм сорбции установлено, что полимер с молекулярными отпечатками обладает способностью к молекулярному распознаванию.

Ключевые слова: полиамидокислота, полимеры с молекулярными отпечатками, пальмитиновая кислоты, сорбция

The study of sorption of palmitic acid polymers based on imidized polyamide acid

Krivonosova I.A., Duvanova O.V., Zyablov A.N., Falaleev A.V.

Voronezh State University, Voronezh

Currently, molecularly imprinted polymers (MIPs) may be used for problem solving the selective sorption separation of organic substances. Therefore, the aim is to study the adsorption of palmitic acid by molecularly imprinted polymers and comparison polymer. In the work were synthesized comparison polymers and polymers with molecular imprints of palmitic acid. In the synthesis of MIPs had used polyamide acid as a precursor. Study of adsorption of palmitic acid polymers based on polyamide acid conducted at the facility with a conductometric detector in the on-line mode. From the obtained data were built sorption isotherms, calculated distribution coefficient, the degree of extraction and imprinting factor (IF=12,7). During the work it was found that the polymer with molecular imprints best absorbs palmitic acid, which is caused by the presence in MIP centers complementary in shape and size of the template molecules.

Keywords: polyamide acid, molecularly imprinted polymers (MIPs), palmitic acids, sorption

Введение

В течение последних десятилетий полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) привлекают исследователей и получают все большее распространение, охватывающее различные области химии и техники. Благодаря своим уникальным свойствам, а именно распознавание молекул, которые использовались в качестве молекулярных шаблонов при их синтезе, они демонстрируют неограниченную возможность конструирования сорбентов, селективных к органическим соединениям разных классов, имеющих большую практическую значимость [1-3].

В настоящее время становится актуальным использование полимеров с молекулярными отпечатками при решении задач селективного сорбционного выделения органических веществ [4]. В данной работе в качестве функционального слоя использовали полиамидокислоту, которая является одним из важных

составляющих при синтезе полиимидов, используемых в качестве пленок, волокон в разнообразных отраслях промышленности. Полиамидные мембраны характеризуются высокой трансляционной подвижностью молекул воды и хорошими разделительными свойствами водно-органических смесей. Продукт термической имидизации ПАК обладает жесткой прочной структурой, оптимальным гидрофобно-гидрофильным балансом, высокими термической устойчивостью и селективностью к однозарядным катионам [5-8].

Цель работы – изучение особенностей сорбции пальмитиновой кислоты полимерами на основе частично имидизированной полиамидокислоты.

Эксперимент

В работе были синтезированы полимеры на основе частично имидизированной полиамидокислоты (ПС_{ЧИПАК}) АД-9103 ТУ-6-19-283-85 (ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва), а также полимеры с молекулярными отпечатками пальмитиновой кислоты (ПМО_{ЧИПАК}-Palmitic). Подробная методика получения полимеров описана ранее в работах [9-11].

Для изучения сорбции пальмитиновой кислоты полимерами на основе частично имидизированной полиамидокислоты использовали метод прямой кондуктометрии. Для этого в коническую колбу наливали 70 мл исследуемого раствора, помещали в раствор электрод, затем засыпали точную навеску сорбента (0.07 ± 0.001 г). Исходные растворы пальмитиновой кислоты в диапазоне 0.5-1.3 ммоль/дм³ готовили растворением точной навески в бутаноле. Измерения проводили в on-line режиме (шаг – 1 с.) при постоянном перемешивании раствора (на электромагнитной мешалке) с помощью установки представленной на рисунке 1.

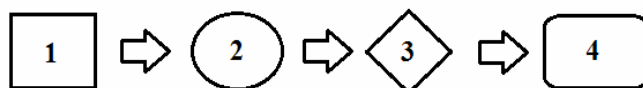


Рис. 1. Схема установки для измерения удельной электропроводности вещества: 1 – кондуктометр, 2 – контроллер аналогового ввода, 3 – преобразователь интерфейсов, 4 – программное обеспечение, компьютер.

По полученным данным рассчитывали величины степеней извлечения ($R, \%$) по уравнению:

$$R, \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%$$

где C_0 – концентрация определяемого соединения в растворе до сорбции, г/дм³; C – концентрация в растворе после сорбции, г/дм³.

Значения коэффициентов распределения (D) рассчитывали по уравнению:

$$D = \frac{R}{(100 - R)} \cdot \frac{V}{m}$$

где V – объем анализируемого раствора, дм³; m – масса сорбента, г.

Способность сорбента с молекулярными отпечатками пальмитиновой кислоты распознавать молекулу-темплат оценивали с помощью импринтинг-фактора:

$$IF = \frac{D_{\text{ПМО}}}{D_{\text{ПС}}}$$

где $D_{ПМО}$ – коэффициент распределения вещества на полимере с молекулярными отпечатками, $D_{ПС}$ – коэффициент распределения вещества на полимере сравнения [12].

Обсуждение результатов

Была исследована сорбция пальмитиновой кислоты на ПС_{ЧИПАК} и ПМО_{ЧИПАК}-Palmitic. Кинетические кривые сорбции представлены на рисунке 2. Установлено, что время достижения равновесия для ПМО_{ЧИПАК}-Palmitic не превышает 90 мин, а для ПС_{ЧИПАК} – 60 мин.

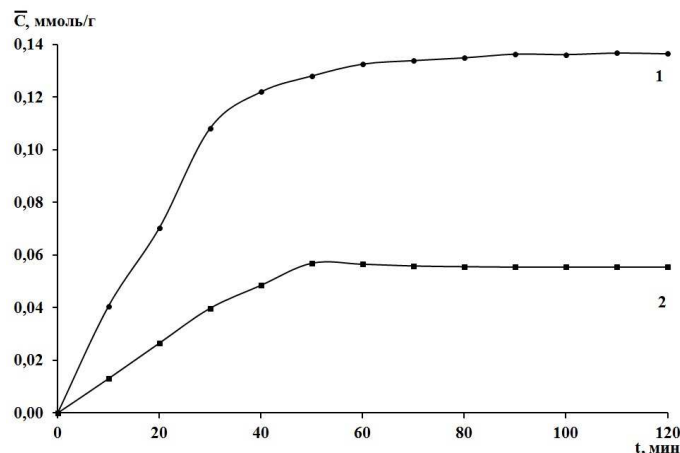


Рис. 2 Кинетические кривые сорбции пальмитиновой кислоты на ПМО_{ЧИПАК}-Palmitic (1) и ПС_{ЧИПАК} (2).

Проведена сравнительная оценка сорбционной способности ПС_{ЧИПАК} и ПМО_{ЧИПАК}-Palmitic. На рис. 3 представлены изотермы сорбции исследуемой пальмитиновой кислоты.

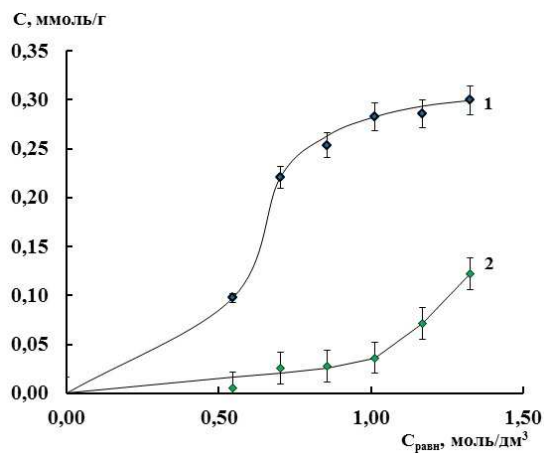


Рис. 3 Изотермы сорбции пальмитиновой кислоты на ПМО_{ЧИПАК}-Palmitic (1) и ПС_{ЧИПАК} (2).

Анализ изотерм показал, что они характеризуют полимолекулярную адсорбцию [13]. Образование монослоя завершается на первом крутом участке изотермы сорбции пальмитиновой кислоты. На этом участке происходит заполнение пространства микропор адсорбируемыми молекулами. На втором участке завершается связывание гидратных молекул и завершение адсорбции молекул в микропорах. Как было показано в работе [14], дальнейшая адсорбция происходит в

области мезопор. На третьем участке изотермы сорбции (рис. 3 (1)) кривая круто поднимается вверх. Молекулы сорбируются без изменения физико-химических свойств. Для мезопор действие адсорбционных сил проявляется не во всем их объеме, а практически только на небольшом расстоянии от стенок. Поэтому на поверхности таких пор происходит мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция молекул. Мезопоры являются основными транспортными артериями, по которым осуществляется подвод вещества к микропорам.

По изотермам сорбции были рассчитаны коэффициент распределения, степень извлечения и импринтинг-фактор (табл. 1).

Из сравнения экспериментальных данных видно, что значения коэффициентов распределения для полимера с молекулярными отпечатками пальмитиновой кислоты более чем в 10 раз выше, чем для ПС_{ЧИПАК}, импринтинг-фактор для ПМО_{ЧИПАК}-Palmitic = 12.7.

Таблица 1. Степени извлечения (R%), коэффициенты распределения (D) пальмитиновой кислоты на ПС_{ЧИПАК} и ПМО_{ЧИПАК}-Palmitic и значение импринтинг-фактора.

| Сорбент | R,% | Sr,% | D | Sr,% | IF | Sr,% |
|--------------------------------|----------|------|-----------|------|----------|------|
| ПС _{ЧИПАК} | 19.7±0.7 | 4.2 | 0.86±0.04 | 5.3 | 12.7±0.9 | 8.3 |
| ПМО _{ЧИПАК} -Palmitic | 75.6±0.9 | 1.41 | 10.9±0.5 | 5.8 | | |

Заключение

Полимеры с молекулярными отпечатками признаны наиболее перспективными материалами в последнее время. Это обусловлено рядом свойств делающих их чрезвычайно привлекательными для практического использования. Не менее перспективным является использование полиаминокислоты в качестве прекурсора при синтезе полимеров с молекулярными отпечатками.

В работе установлено, что полимер с молекулярными отпечатками на основе частично имидизированной полиаминокислоты лучше всего сорбирует пальмитиновую кислоту. Это связано с наличием в ПМО центров комплементарных по форме и размерам молекулам шаблона. Предлагаемые полимеры с молекулярными отпечатками могут быть использованы в качестве сорбентов в процессах разделения и концентрирования, в различных видах хроматографии при решении задач пищевой, фармацевтической и косметической промышленности, медицины. Кроме того, высокая термо- и химическая стойкость этих полимеров позволяет использовать их при работе в агрессивных средах и повышенных температурах.

Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N 02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации

Список литературы

1. Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. Молекулярно-импринтированные полимеры и их применение в биологическом анализе // Успехи биологической химии. 2006. Т. 46. С. 149-192.
2. Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение // Успехи химии. 2006. Т.75. № 10. С. 998-1016.
3. Жиброва Ю.А., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф. и др. Полимеры с молекулярными

отпечатками для пьезокварцевых сенсоров // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 5. С. 853-854.

4. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Кузнецова Л.Ю., Золотов Ю.А. Использование полимеров с молекулярными отпечатками в процессах разделения и концентрирования органических соединений // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59. № 9. С. 902-913.

5. Котов В.В., Дьяконова О.В., Соколова С.А., Волков В.И. Структура и электрохимические свойства катионообменных мембран на основе частично имидизированной полиамидокислоты // Электрохимия. 2002. Т.38. № 8. С. 994-997.

6. Котов В.В., Соколова С.А., Нетесова Г.А. и др. Состояние воды в мембранах на основе ароматических полиамидов // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. № 10. С. 1896.

7. Дьяконова О.В., Зяблов А.Н., Котов В.В. и др. Исследование состояния поверхности мембран на основе полиамидокислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т.5. вып.4. С.501-506

8. Дьяконова О.В., Соколова С.А., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А. Особенности формирования структуры полиамидокислотных мембран в зависимости от температуры синтеза // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып.5. С. 873-877.

9. Пат. 138636 Российская Федерация, МПК G01N27/406, G01N27/12.

References

1. Gendrikson O.D., Zherdev A.V., Dzantiev V.B. Molekulyarno-imprintirovannyye polimery i ikh primeneniye v biologicheskom analize (Molecularly imprinted polymers and their use in biological analysis), Uspekhi biologicheskoi khimii, 2006, V. 46, pp. 149-192.

2. Lisichkin G.V., Krutyakov Yu.A. Materialy s molekulyarnymi otpechatkami: sintez, svoistva, primeneniye (Materials with molecular imprints: synthesis, properties, application), Uspekhi khimii, 2006, V. 75, No. 10, pp. 998-1016.

3. Zhibrova Yu.A., Zyablov A.N., Selemenov V.F., D'yakonova O.V., Sokolova S.A. Polimery s molekulyarnymi otpechatkami dlya p'ezokvartsevykh sensorov [Polymers with molecular imprints for piezoquartz sensors],

Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения пальмитиновой кислоты / Зяблов А.Н., Дуванова О.В., Володина Л.В., Селеменев В.Ф., Дьяконова О.В., № 2013144501/28, заявл. 03.10.2013; опубл. 20.03.2014. Бюл. №8. 6 с.

10. Дуванова О.В., Володина Л.В., Зяблов А.Н. и др. Анализ морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т.13. Вып. 6. С. 884-890

11. Володина Л.В., Дуванова О.В., Зяблов А.Н. и др. Анализ структуры и состава полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 1. С. 111-120.

12. Кудринская В.А., Дмитриенко С.Г. Влияние растворителя на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 6. С. 824-829.

13. Карнаузов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.

14. Соколова С.А., Дьяконова О.В., Зяблов А.Н. Особенности структуры ионообменных полиамидокислотных мембран, синтезированных при различных температурах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т.9. Вып.6. С.1002-1007.

Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy, 2008, Vol. 8, No. 5, pp. 853-854.

4. Dmitrienko S.G., Irkha V.V., Kuznetsova L.Yu., Zolotov Yu.A. Ispol'zovanie polimerov s molekulyarnymi otpechatkami v protsessakh razdeleniya i kontsentrirvaniya organicheskikh soedinenii [The use of polymers with molecular imprints in the processes of separation and concentration of organic compounds], Zhurnal analiticheskoi khimii, 2004, V. 59, No. 9, pp. 902-913.

5. Kotov V.V., D'yakonova O.V., Sokolova S. A., Volkov V.I. Struktura i elektrokhimicheskie svoistva kationoobmennyykh membran na osnove chastichno imidizirovannoi poliamidokisloty [Structure and electrochemical properties of

cation exchange membranes based on partially imidized polyamide acid], *Elektrokhimiya*, 2002, V. 38, No. 8, pp. 994-997.

6. Kotov V.V., Sokolova S.A., Netesova G.A., Karpov S.I., Kuznetsova I.V. Sostoyaniye vody v membranakh na osnove aromaticheskikh poliamidov [The state of water in the membranes based on aromatic polyamides], *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2005, V. 79, No. 10, pp. 1896.

7. D'yakonova O.V., Zyablov A.N., Kotov V.V., Eliseeva T.V., Selemenev V.F., Frolova V.V. Issledovanie sostoyaniya poverkhnosti membran na osnove poliamidokisloty [The study of the surface membranes based on polyamide acid], *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2005, V. 5, No. 4, pp. 501-506.

8. D'yakonova O.V., Sokolova S.A., Zyablov A.N., Zhibrova Yu.A. Osobennosti formirovaniya struktury poliamidokislotnykh membran v zavisimosti ot temperatury sinteza [Features of formation of structure polyamidation membranes depending on the synthesis temperature], *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2007, V. 7, No. 5, pp. 873-877.

9. Zyablov A.N., Duvanova O.V., Volodina L.V., Selemenev V.F., D'yakonova O.V. P'ezoelektricheskii sensor na osnove molekulyarno-imprintirovannogo polimera dlya opredeleniya pal'mitinovoi kisloty [Piezoelectric sensor based on molecularly imprinted polymers for the determination of palmitic acid], Patent RF, No. 2013144501/28, 2014.

10. Duvanova O.V., Volodina L.V., Zyablov A.N., Grechkina M.V., Semiletova E.S. et al.

Analiz morfologii poverkhnosti polimerov s molekulyarnymi otpechatkami oleinovo i pal'mitinovoi kislot [Analysis of the surface morphology of polymers with molecular imprints oleic and palmitic acids], *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, V. 13, No. 5, pp. 884-890.

11. Volodina L.V., Duvanova O.V., Zyablov A.N., Selemenev V.F., D'yakonova O.V. et al. Analiz struktury i sostava polimerov s molekulyarnymi otpechatkami oleinovo i pal'mitinovoi kislot [Analysis of the structure and composition of polymers with molecular imprints oleic and palmitic acids], *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, V. 14, No. 1, pp. 111-120.

12. Kudrinskaya V.A., Dmitrienko S.G. Vliyanie rastvoritelya na sorbtsionnye svoistva polimerov s molekulyarnymi otpechatkami kvvertsetina [Solvent effect on the sorption properties of polymers with molecular imprints quercetin], *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009, V. 9, No. 6, pp. 824-829.

13. Karnaukhov A.P. Adsorbtsiya. Tekstura dispersnykh i poristykh. Novosibirsk: Nauka. Sib. predpriyatie RAN, 1999, 470 p.

14. Sokolova S.A., D'yakonova O.V., Zyablov A.N. Osobennosti struktury ionoobmennyykh poliamidokislotnykh membran, sintezirovannykh pri razlichnykh temperaturakh [Features of the structure of ion-exchange polyamidation membranes synthesized at different temperatures], *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009, V. 9, No. 6, pp. 1002-1007.

Кривоносова Ирина Анатольевна – магистрант кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-89-32

Дуванова Ольга Васильевна – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-89-32

Зяблов Александр Николаевич – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-89-32

Фалалеев Александр Владимирович – к.х.н., старший научный сотрудник ВГУ; Воронеж

Krivososova Irina A. - student department of analytical chemistry, Voronezh State University; Voronezh

Duvanova Olga V. - postgraduate student department of analytical chemistry, Voronezh State University; Voronezh

Zyablov Alexander N. – assistant professor Chair of Analytical Chemistry Voronezh State University; Voronezh

Falaleev Alexander V. – Ph. D., Senior Researcher, Voronezh State University; Voronezh