

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.21

СЕЛЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БОРНОЙ КИСЛОТОЙ В КАЧЕСТВЕ АФФИННОГО ЛИГАНДА ДЛЯ ГЛЮКОЗЫ

© 2023 г. И. С. Гаркушина^а, *, А. С. Панюта^а, П. Ю. Морозова^а, А. А. Осипенко^а

^аИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
В.О., Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия

*e-mail: irin-g16@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 17.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

Разработан метод синтеза гранульных полимерных сорбентов, обладающих аффинными по отношению к глюкозе сорбционными центрами, сформированными молекулами борной кислоты, на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата. Установлены участие борной кислоты в качестве дополнительного сшивающего агента, влияние количества введенного лиганда на морфологию поверхности гранул и физико-химические свойства полимерных сорбентов. Выявлено, что данная модификация полимерной матрицы способствует увеличению сродства сорбционной поверхности и ее адсорбционной способности к связыванию глюкозы в динамическом режиме, а также высокой селективности по сравнению с сорбцией структурного аналога — фруктозы. В дальнейшем это может быть использовано при разработке метода выделения глюкозы из многокомпонентного раствора и сорбционного метода разделения сахаров.

DOI: 10.31857/S0044185623700614, EDN: VFENJM

ВВЕДЕНИЕ

Использование селективных сорбентов актуально во многих сферах применения, таких как выделение и очистка целевых компонентов [1–7], распознавание индивидуальных веществ [8–10], а также водоочистка [11–13]. Один из путей создания селективных сорбционных центров полимерных сорбентов заключается во вшивании в полимерную матрицу аффинных лигандов, избирательно связывающих целевое вещество. В качестве аффинного лиганда для полигидроксил-содержащих соединений может быть использована борная кислота (БК), так как она способна образовывать боратные комплексы (боратные эфиры) с соединениями, имеющими две гидроксильные группы в цис-положении.

Хорошо изучено образование комплексов БК с поливиниловым спиртом при синтезе полимеров [14–16]. Кроме того, авторы [14] использовали молекулы БК в качестве сшивающего агента для синтеза геля поливинилового спирта, который проявил хорошие эластичные свойства, подобные каучуку. Просанов и др. исследовали структуру комплекса поливинилового спирта и БК и установили образование неорганических полимерных цепей $(-O-B(OH)-)_n$ в составе ги-

бридного интерполимерного комплекса с ПВС [15]. Хонг и др. улучшили механические свойства поливинилспиртовых волокон за счет получения методом сухо-мокрого прядения с сшивкой БК и показали, что степень сшивки БК с ПВС увеличивается с ростом содержания БК [16]. А также БК, содержащая изотопы бора, была использована в качестве сшивающего агента при создании полимерного материала на основе акрилового мономера 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) для применения в лучевой терапии рака [17]. Авторы показали, что БК действует как сшивающий агент, а более высокая концентрация БК приводит к более высоким выходам продуктов реакции полимеризации.

Поскольку БК также образует боратные комплексы с глицерином, манитом и глюкозой [18, 19], что применяется в методах их определения, то молекулы БК можно использовать в качестве лиганда для этих веществ, например для глюкозы.

Кристаллическая глюкоза в виде ангидрата или моногидрата находит широкое применение в пищевой промышленности, а также в медицине и биотехнологии. Производство глюкозы осуществляется путем ферментативного [20] или кислотного гидролиза крахмалосодержащих растений, например, кукурузы или пшеницы, с по-

следующей многостадийной очисткой от примесей и кристаллизацией. Кроме того, разрабатываются новые методы получения глюкозы, например, из древесины березы, в котором делигнификация предгидролизованной древесины в сочетании с сернокислотным гидролизом приводит к высоким выходам (80.4–83.5%) [21]. Однако, полученные таким способом растворы глюкозы содержат дополнительные примеси, в том числе фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и фурилэтилкетона. Поэтому актуальной проблемой является селективное извлечение глюкозы из многокомпонентного раствора после ферментации или гидролиза, что в дальнейшем позволит снизить многостадийность процесса очистки и, соответственно, стоимость производства.

Целью данного исследования являлось создание полимерных сорбентов, обладающих аффинными по отношению к глюкозе сорбционными центрами, сформированными молекулами борной кислоты в качестве лиганда, на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ЭГДМА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

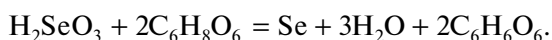
Материалы

ГЭМА, ЭГДМА, селенистая кислота, аскорбиновая кислота, поли(винилпирролидон) (ПВП), БК, аргон, персульфат аммония, бутанол, этанол, пикриновая кислота, глюкоза, карбонат натрия, хлорид натрия использовались без предварительной очистки.

Синтез полимерных сорбентов в эмульсиях пикеринга

Синтез гранульных полимерных сорбентов на основе ГЭМА и ЭГДМА осуществлялся методом свободной радикальной эмульсионной полимеризацией в эмульсиях Пикеринга [22]. Такой метод получения гранульных сорбентов позволяет создавать сетчатые полимеры, обладающие меньшей токсичностью по сравнению с полимерами, синтезированными традиционной эмульсионной полимеризацией, за счет использования наночастиц вместо поверхностно-активных веществ [23]. В качестве стабилизатора полимер-мономерных капель использовали наночастицы селена (Se).

Наночастицы Se были синтезированы в результате окислительно-восстановительной реакции:



Для придания наночастицам устойчивости в растворе и сродства к обеим фазам эмульсии был использован ПВП ($M_w = 55000$ г/моль) в концентрационном соотношении ПВП / Se = 10 мас. %/1 мас. %.

В коллоидный раствор объемом 10 мл с концентрацией нанокомпозитов Se-ПВП 0.42 мг/мл

последовательно вводили 2.4 мл ГЭМА — для синтеза контрольного полимера (КП) или 1.2 мл — для синтеза аффинных полимеров, 0.6 мл ЭГДМА при постоянном перемешивании (200 об./мин) в инертной атмосфере аргона. Для синтеза аффинных сорбентов в полимеризационную смесь в качестве лиганда вводилась борная кислота в количествах 4 мол. % (АФФ-4), 6 мол. % (АФФ-6) и 8 мол. % (АФФ-8) вместе с дополнительным объемом 1.2 мл ГЭМА, количество борной кислоты было рассчитано исходя из общего количества сомономеров. Содержание мономеров в полимеризационной смеси составляло 30% по массе, соотношение ГЭМА и ЭГДМА — 86 и 14 мол. %, соответственно. В качестве инициаторной системы использовали персульфат аммония и аскорбиновую кислоту в количестве 1 мас. % от содержания мономеров. После формирования гранул (через 6.5–7.5 мин после введения инициаторной системы) в реакционную смесь ввели 4 мл бутанола. Синтез осуществлялся при 37°C в течение 1 ч. Затем полученные полимеры были помещены в термостат на 16 ч при 37°C.

Очистка синтезированных полимеров от мономеров и олигомеров, а также регенерация после сорбции осуществлялись следующим образом: сорбент промывался 3 раза дистиллированной водой в количестве 200 мл, затем помещался в стеклянный стакан на 1 л с дистиллированной водой на 24 часа, далее помещался в этиловый спирт на 1 ч и промывался на воронке Шотта этиловым спиртом и водой (3 раза). Далее отбирали аликвоту раствора и определяли наличие побочных продуктов в случае отмывки от мономеров и олигомеров спектрофотометрически, в случае регенерации после сорбции по качественной реакции восстановления пикриновой кислоты.

Определение выхода и физико-химических свойств синтезированных полимеров

Выход (%) синтезированных полимеров был рассчитан следующим образом:

$$\text{Выход} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{теор}}} \times 100,$$

где m_{exp} — масса синтезированного полимера, г;
 $m_{\text{теор}}$ — теоретическая масса полимера, г.

Для расчета выходов гранул полимерных сорбентов по фракциям, гранулы сушили до постоянного веса, фракционировали с помощью молекулярных сит и взвешивали на аналитических весах. Выходы фракций с различным диаметром гранул были рассчитаны согласно:

$$\text{Выход фракции} = \frac{m_{\text{фр}}}{m_{\text{exp}}} \times 100,$$

где $m_{\text{фр}}$ — масса фракции полимера, г.

Коэффициент однородности был рассчитан согласно формуле:

$$K_{\text{одн}} = \frac{d_{40}}{d_{\text{эф}}},$$

где d_{40} — размер ячейки сита, задерживающего суммарно 40% сорбента, мм, $d_{\text{эф}}$ — эффективный размер зерна равный размеру ячейки сита, задерживающего суммарно 90% сорбента, мм.

Для изучения физико-химических свойств гранульных сорбентов использовали фракцию 160–315 мкм.

Насыпную плотность сорбентов, ρ_n , в сухом состоянии определяли весовым методом путем взвешивания на аналитических весах 1 см³ сорбента. Насыпную плотность в сольватированном состоянии, $\rho_n^{\text{наб}}$, определяли гравиметрическим методом путем взвешивания на аналитических весах 1 см³ сорбента, предварительно набухшего в воде. Данная величина включает в себя истинную плотность сорбентов, пустоты (пористость) и межчастичное пространство.

Истинную плотность, ρ_i , полимеров в сольватированном состоянии исследовали методом пикнометрии. Пикнометрию проводили при комнатной температуре. Для равномерного смачивания пикнометра жидкостью его тщательно мыли хромовой смесью, затем водой, ополаскивали дистиллированной водой, спиртом и высушивали. Далее пикнометр взвешивали, наполняли исследуемым полимером и определяли массу. Затем наполняли пикнометр жидкостью (дистиллированной водой) сначала 0.5 объема для вытеснения воздуха, а далее до калибровочной метки и определяли массу пикнометра с сорбентом и водой. Для определения объема пикнометра с жидкостью его заливали до метки и взвешивали.

Истинную плотность сорбента рассчитывали по формуле:

$$\rho_i = \frac{m_{\text{сорб}}}{V_{\text{сорб}}} = \frac{m_2 - m_1}{V_{\text{пж}} - V_{\text{ж}}} = \frac{m_6 \times \rho_{\text{ж}}}{m_5 - (m_3 - m_2)},$$

где $\rho_{\text{ж}}$ — плотность пикнометрической жидкости при температуре в условиях эксперимента (1 г/см³), г/см³; $V_{\text{пж}}$ и $V_{\text{ж}}$ — уточненный объем жидкости в пикнометре и объем измеряемой жидкости, мл; m_1 , m_2 , m_3 и m_4 — масса пикнометра, масса пикнометра с сорбентом, масса пикнометра с сорбентом и водой и масса жидкости с пикнометром, соответственно, г; m_5 — масса жидкости в пикнометре, г:

$$m_5 = m_4 - m_1,$$

m_6 — масса набухшего сорбента, г:

$$m_6 = m_2 - m_1.$$

Суммарные объемы пор сорбентов, определенных в набухом состоянии, $W_{0, \text{сум}}$ (см³/г), рассчитывались согласно уравнению:

$$W_{0, \text{сум}} = \frac{V_p/V_{\text{п}} - \alpha_{\text{наб}}}{(1 + \alpha_{\text{наб}})\rho_i},$$

где V_p — объем растворителя в порах, мл; $V_{\text{п}}$ — объем полимера, мл; $\alpha_{\text{наб}}$ — степень набухания.

Объем растворителя в порах, V_p (мл), рассчитывался по формуле:

$$V_p = \frac{m_8}{\rho_{\text{ж}}},$$

где m_8 — масса растворителя в порах набухшего полимера, г:

$$m_8 = m_5 + m_6 - m_7,$$

где m_7 — масса набухшего сорбента с жидкостью в пикнометре, г:

$$m_7 = m_3 - m_1.$$

Объем полимера, $V_{\text{п}}$ (мл), определялся в набухом состоянии без учета растворителя в порах:

$$V_{\text{п}} = \frac{m_6 - m_8}{\rho_i}.$$

Степень набухания была рассчитана согласно формуле:

$$\alpha_{\text{наб}} = \frac{m_{\text{наб}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} = K_{\text{наб}} - 1,$$

где $m_{\text{сух}}$ — масса полимера в сухом состоянии, г; $m_{\text{наб}}$ — масса полимера в набухом состоянии, г.

Пористость сорбентов (%) рассчитывали, как:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho_i}\right) \times 100.$$

Коэффициент набухания сорбентов определяли как отношение между объемом набухшего до состояния равновесия ($V_{\text{наб}}$, мл) сорбента к объему сухого сорбента ($V_{\text{сух}}$, мл).

Сканирующая электронная микроскопия

Морфология полимеров была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На образцы для СЭМ напыляли 15 нм слой золота в приборе Q150T Plus metal sputtering device (Quorum Technologies). Материал изучали в сканирующем электронном микроскопе AURIGA FIB-SEM workstation ("Carl Zeiss & MT", Германия) с SE детектором в диапазоне увеличения 53–50000.

Изотермы сорбции глюкозы

Эксперименты по исследованию изотерм сорбции глюкозы проводились в статических

условиях при комнатной температуре из физиологического раствора. Навески сорбентов (10 мг) были помещены во флаконы (10 мл) с физиологическим раствором (0.5 мл) и оставлены для набухания на сутки. Далее к набухшим сорбентам были присоединены растворы сорбтива с концентрациями: 2.77, 3.88, 5.55, 6.66, 8.33, 9.44, 11.1, 13.9, 16.6, 22.2 ммоль/л; и помещены на перемешивающее устройство на 16 ч при комнатной температуре.

Равновесную концентрацию глюкозы в растворе определяли по предварительно оптимизированному методу восстановления сахарами пикриновой кислоты до пикраминовой кислоты, основанному на [24]. В каждую пробирку, содержащую глюкозу (0.1 мг) в качестве добавки и исследуемый раствор глюкозы (1 мл), присоединили пикриновую кислоту (1 мл, 1 мас. %) и Na_2CO_3 (3 мл, 20 мас. %). Раствор сравнения готовился таким же образом, но вместо исследуемого раствора глюкозы был использован физиологический раствор того же объема. Все пробирки с растворами глюкозы и с раствором сравнения были выдержаны 8 мин в кипящей водяной бане и затем охлаждены до комнатной температуры. Измерения проводили на спектрофотометре Shimadzu 1900i (Япония) при длине волны 550 нм. Длина волны была определена по предварительно исследованным спектрам поглощения проб, полученных из растворов известных концентраций глюкозы, выбор длины волны был осуществлен по установленной зависимости между оптической плотностью и концентрацией глюкозы. Калибровочная кривая зависимости оптической плотности от концентрации глюкозы в физиологическом растворе сохраняла линейность до 5.0 ммоль/л.

Сорбционная емкость сорбентов (моль/кг) была рассчитана согласно формуле:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m},$$

где C_0 и C_{eq} — исходная и равновесная концентрации сорбтива, соответственно, ммоль/л; V — объем раствора, мл; m — масса сухого сорбента, г.

Теоретические модели изотерм сорбции

Для анализа изотерм сорбции были использованы следующие модели: модель Фрейндлиха [25–27] и Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) [28, 29].

Модель Фрейндлиха основана на взаимодействии молекул сорбтива с гетерогенной сорбционной поверхностью [30, 31] и описывается уравнением:

$$q_{eq} = K_F \times C_{eq}^{1/n_f},$$

где K_F — константа Фрейндлиха, относящаяся к степени сродства (адсорбционная способность), $1/n_f$ — индекс (фактор) гетерогенности. Модель Фрейндлиха удовлетворительно применяется при

низких концентрациях сорбтива. Обычно, при сорбции фактор гетерогенности $1/n_f$ колеблется от 0 до 1, стремясь к 0 по мере повышения гетерогенности. Значение $1/n_f$ равное 1 показывает, что сорбционная поверхность гомогенна. Модель Фрейндлиха применима как для монослойной сорбции, так и для полислойной сорбции.

Модель БЭТ подразумевает взаимодействие молекул сорбтива с гомогенной сорбционной поверхностью. Однако, не учитывая взаимодействия между молекулами сорбата модель БЭТ описывает послойное заполнение сорбционных центров молекулами сорбтива и для системы “жидкость–твердое тело” выражается уравнением:

$$q_{eq} = q_{\max} \frac{K_L C_{eq}}{(1 - K_U C_{eq})(1 - K_U C_{eq} + K_L C_{eq})},$$

где K_U — константа равновесия сорбции для верхних слоев (л/ммоль); K_L — константа равновесия сорбции для первого слоя (л/ммоль). В случае отсутствия верхних слоев молекул сорбтива, т.е. $K_U = 0$, уравнение модели БЭТ преобразуется в уравнение Ленгмюра.

Для оценки применимости теоретических моделей изотерм сорбции к полученным экспериментальным данным оценивали функции статистических погрешностей, рассчитываемых в OriginLab: скорректированный коэффициент детерминации ($\text{adj. } R^2$) и приведенный критерий согласия (χ^2). R^2 используется для анализа степени соответствия теоретической модели экспериментальным данным, его значение варьируется от 0 до 1 [17]. Если значения R^2 стремятся к единице, то теоретические модели наиболее соответствуют экспериментальным кривым. При экспериментальных значениях q_{eq} сопоставимых с q_{eq} теоретических значений χ^2 близок к 0. Высокое значение χ^2 указывает на значительное несоответствие экспериментальных и теоретических данных. Следовательно, наиболее подходящей моделью будет являться модель, при аппроксимации которой будет наблюдаться наименьшее значение χ^2 , а также значение R^2 будет стремиться к 1.

Экспериментальные изотермы сорбции глюкозы на КП аппроксимировались уравнением Фрейндлиха в диапазоне равновесных концентраций 2.7–5.4 ммоль/л; сорбентами с введением 4 и 6 мол. % — в диапазоне равновесных концентраций 2.6–5.6 ммоль/л; сорбентами с введением 8 мол. % — в диапазоне равновесных концентраций 1.8–5.0 ммоль/л.

Исследование селективности сорбции глюкозы

С целью определения селективности сорбционных центров осуществлялась динамическая сорбция глюкозы и ее структурного аналога — фруктозы, из модельных растворов на стеклянных колонках с высотой сорбирующего слоя (h)

3 см и с внутренним диаметром (d_{id}) 0.5 см, заполненных гранулами сорбентов КП и АФФ-6. Предварительно сорбционные колонки тщательно мыли хромовой смесью, затем водой, ополаскивали дистиллированной водой и высушивали. Колонку фиксировали на штативе строго вертикально и заполняли предварительно набухшими в физиологическом растворе гранулами сорбентов, а затем промывали 0.9% NaCl pH 6.2. Мертвые объемы колонок составляли 0.61 и 0.96 мл для КП и АФФ-6, соответственно.

Исходные растворы глюкозы и фруктозы с концентрациями 10 ммоль/л подавали в колонку с помощью перистальтического насоса (НП-1М, Россия) со скоростью протекания подвижной фазы 0.1 мл мин⁻¹. Объем фракции элюата составлял 120 мкл. Концентрации глюкозы или фруктозы определяли спектрофотометрическим методом по продукту реакции с пикриновой кислотой описанному выше.

Исходное количество глюкозы (фруктозы) (ммоль), вносимое в сорбционную колонку, рассчитывали согласно формуле:

$$Q_{исх} = C_0 V_i,$$

где V_i — объем исходного раствора глюкозы (фруктозы), который был пропущен через колонку до насыщения сорбента, мл.

Количество глюкозы (фруктозы) (ммоль), несорбированное колонкой:

$$Q_{несорб} = \int_0^{V_i} C dV.$$

Тогда сорбированное количество глюкозы (фруктозы) (ммоль):

$$Q_{сорб} = Q_{исх} - Q_{несорб}.$$

Равновесные динамические сорбционные емкости (ммоль/мл) исследуемых сорбентов вычисляли по формуле:

$$q_{дин} = \frac{Q_{сорб}}{V_{сорб}},$$

где $V_{сорб}$ — объем набухшего сорбента в колонке (мл).

Коэффициент селективности сорбции рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{q_{глю}}{q_{фру}},$$

где $q_{глю}$ и $q_{фру}$ — динамические сорбционные емкости сорбентов по отношению к глюкозе и фруктозе, соответственно.

Таблица 1. Состав и выход синтезированных сорбентов

Полимер	Количество БК, мол. %	Выход, %
КП	—	84.8 ± 0.5
АФФ-4	4	84.1 ± 0.5
АФФ-6	6	85.2 ± 0.5
АФФ-8	8	89.9 ± 0.5

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез гранульных полимерных сорбентов на основе ГЭМА и ЭГДМА, модифицированных борной кислотой в качестве аффинного лиганда для глюкозы

Формирование аффинных сорбционных центров в полимерной матрице на основе ГЭМА и ЭГДМА осуществлялось путем создания комплекса между молекулами борной кислоты и боковыми цепями поли(ГЭМА) в результате введения БК в полимеризационную смесь в процессе эмульсионной полимеризации в эмульсии Пикеринга. В результате часть молекул БК может выступать в качестве дополнительного сшивающего агента, а часть будет одновременно образовывать комплекс с поли(ГЭМА) и иметь свободные ОН-группы для связывания целевого вещества — глюкозы (рис. 1).

Исследование эффективности полимеризации ГЭМА и ЭГДМА в присутствии борной кислоты показало, что введение 4 и 6 мол. % молекул лиганда практически не влияло на выход полимеров по сравнению с КП (табл. 1). В то время как введение 8 мол. % приводило к значительному увеличению выхода. В ряду аффинных сорбентов выход полимеров увеличивался, что свидетельствовало об улучшении эффективности полимеризации при участии БК в процессе синтеза. Такая тенденция коррелирует с данными полученными в [17] и, соответственно, обусловлена участием БК в качестве сшивающего агента в процессе полимеризации.

Наибольший вклад в выход вносили фракции с диаметром частиц >0.4 мм (рис. 2). При этом введение 4 мол. % борной кислоты в полимеризационную смесь приводило к значительному увеличению выхода гранул с диаметром 0.40–0.63 мм. Одновременно, участие БК в процессе полимеризации приводило к снижению $K_{одн}$ по сравнению с КП (табл. 2). При этом в ряду аффинных сорбентов увеличивался эффективный диаметр зерен, т.е. увеличение количества БК способствовало увеличению размера гранул.

Аффинные полимеры обладали более сегрегированной структурой поверхности гранул по сравнению с КП (рис. 3). Это обусловлено участием БК в качестве дополнительного сшивающего агента. При этом с ростом количества БК сегрегация усиливалась и приводила к формиро-

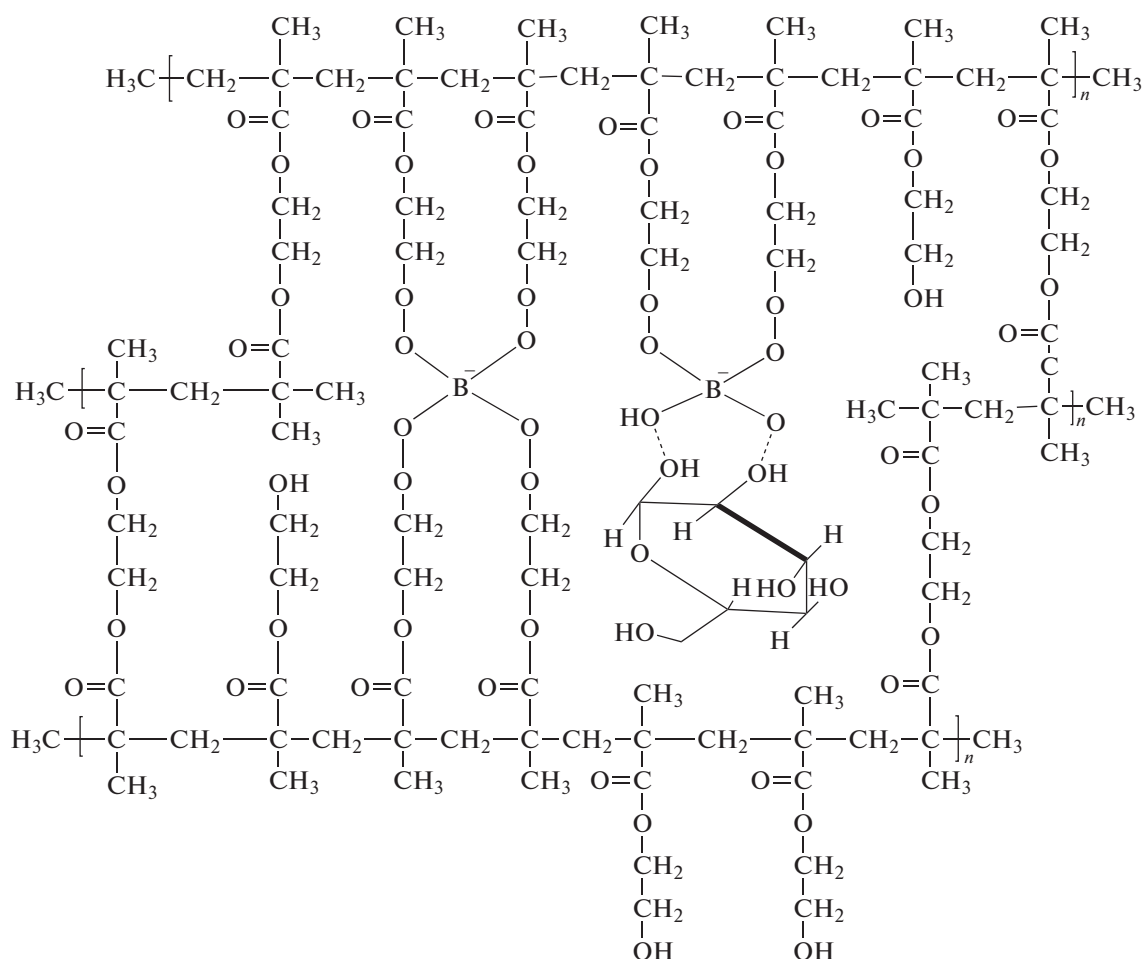


Рис. 1. Схематичное представление полимерной сетки поли(ГЭМА-со-ЭГДМА) с борной кислотой в качестве лиганда к молекулам глюкозы.

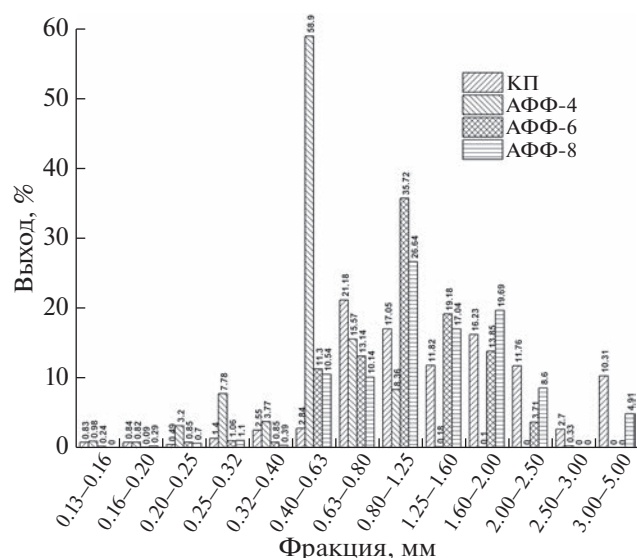


Рис. 2. Гранулометрический состав полимеров, модифицированных борной кислотой.

ванию большего количества транспортных каналов, наблюдаемых в поверхностном слое гранул. Такая структура будет способствовать увеличению проницаемости полимерной матрицы.

Снижение значения $K_{\text{наб}}^{\text{H}_2\text{O}}$ АФФ-4 по сравнению с КП также обусловлено участием БК в процессе полимеризации в качестве дополнительного сшивающего агента с образованием боратного комплекса с гидроксильными группами ГЭМА в полимерной матрице (табл. 3), в результате чего формировалась более жестко сшитая сетка АФФ-4 по сравнению с КП ($K_{\text{наб}}^{\text{H}_2\text{O}}$ стремиться к 1). С другой стороны, это привело к уменьшению количества свободных гидроксильных групп, способных к гидратации, в полимерной сетке, что также отражается на снижении величины $K_{\text{наб}}^{\text{H}_2\text{O}}$, и впоследствии может отразиться на сорбционной емкости полимера при связывании молекул глюкозы. При этом, наблюдаемый рост значений $K_{\text{наб}}^{\text{H}_2\text{O}}$ полимеров АФФ-6 и АФФ-8 обусловлен увеличением способности к гидратации

данных полимеров по сравнению с КП и АФФ-4, что может косвенно свидетельствовать об увеличении количества свободных гидроксильных групп за счет формирования комплексов “БК–ГЭМА” в их полимерных матрицах. Одновременно, введение БК практически не влияло на однородность полимерной сетки поли(ГЭМА-со-ЭГДМА) (рис. 4).

Кроме того, введение БК при синтезе способствовало уменьшению пористостей АФФ-4 и АФФ-8 в сольватированном состоянии по сравнению с пористостью КП, что также свидетельствовало об участии БК в качестве дополнительного сшивающего агента (табл. 3). В то время как значения пористостей АФФ-6 и КП были практически равны. При этом значения суммарных объемов и средних радиусов пор аффинных сорбентов, определенных в набухом состоянии, значительно превосходили $W_{0, \text{сум}}$ и $\bar{r}_{\text{ср}}$ КП. Следовательно, введение аффинного лиганда в количестве 6 мол. % не привело к значительному изменению общей пористости матрицы поли(ГЭМА-со-ЭГДМА). Однако введение БК в полимеризационные смеси при синтезе аффинных полимерных сорбентов способствовало формированию пор большего размера чем у КП.

Таким образом, борная кислота принимала участие в процессе синтеза полимерной матрицы на основе ГЭМА и ЭГДМА в качестве дополнительного сшивающего агента с образованием боратного комплекса с гидроксильными группами поли(ГЭМА) с формированием однородной полимерной сетки, а также способствовала увеличению размеров пор аффинных полимеров по сравнению с КП.

Таблица 2. Коэффициенты однородности и эффективный диаметр зерен гранульных полимеров поли(ГЭМА-ЭГДМА) с введением различных количеств БК

Полимер	d_{40} , мм	$d_{\text{эф}}$, мм	$K_{\text{одн}}$
КП	1.55 ± 0.06	0.62 ± 0.03	2.5 ± 0.2
АФФ-4	0.64 ± 0.08	0.31 ± 0.02	2.1 ± 0.2
АФФ-6	1.27 ± 0.06	0.65 ± 0.03	1.9 ± 0.1
АФФ-8	1.53 ± 0.08	0.73 ± 0.03	2.1 ± 0.2

Изотермы сорбции глюкозы аффинными полимерными сорбентами

С целью выявления сродства аффинных сорбционных центров, сформированных молекулами БК, и способности связывания глюкозы синтезированными полимерными сорбентами были исследованы изотермы сорбции.

Изотермы сорбции глюкозы на синтезированных сорбентах по виду кривых относятся к изотермам III типа по классификации Брунауэра и S-типу по классификации Джайлза (рис. 5). При малых концентрациях глюкозы в растворе сорбция не наблюдалась в случае КП или была незначительна в случае аффинных сорбентов, при этом с ростом концентрации сорбтива постепенно увеличивалась доступность сорбционных сайтов. Это свидетельствовало о слабом взаимодействии молекул глюкозы с синтезированными полимерами. Более того, формирование сорбированного слоя молекул глюкозы осуществлялось путем совместной адсорбции, при котором для взаимодействия молекулы сорбтива с сорбционными

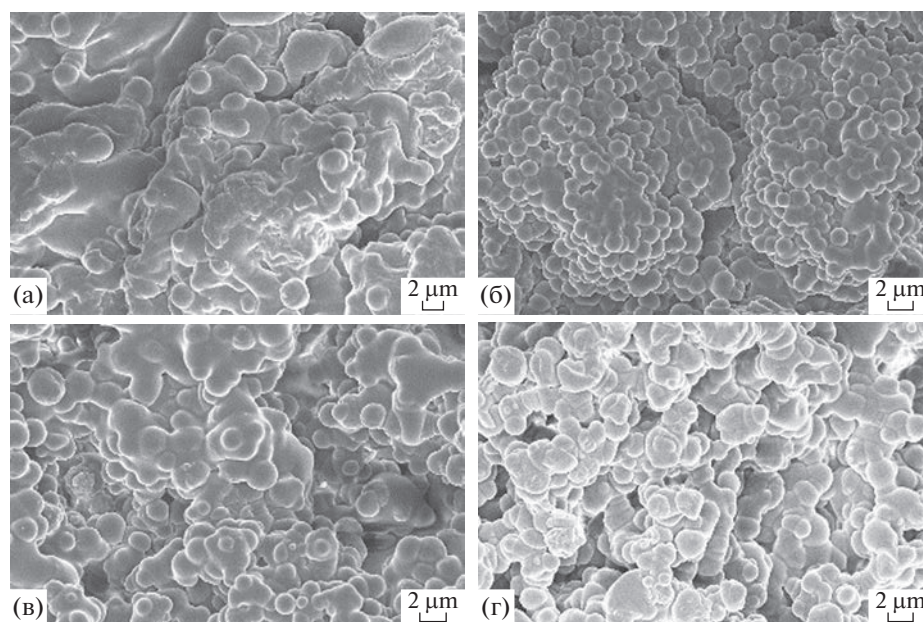


Рис. 3. Изображения поверхности гранул синтезированных полимеров, полученных методом сканирующей электронной микроскопии. (а) КП, (б) АФФ-4, (в) АФФ-6, (г) АФФ-8.

Таблица 3. Физико-химические свойства синтезированных сорбентов

Характеристики	Сорбенты			
	КП	АФФ-4	АФФ-6	АФФ-8
$K_{\text{наб}}^{\text{H}_2\text{O}}$	2.2 ± 0.1	1.6 ± 0.1	2.5 ± 0.1	2.5 ± 0.1
$K_{\text{наб}}^{\text{EtOH}}$	2.4 ± 0.1	2.2 ± 0.1	3.0 ± 0.1	3.0 ± 0.1
$\rho_{\text{H}}, \text{ г/см}^3$	0.49 ± 0.01	0.50 ± 0.01	0.49 ± 0.01	0.62 ± 0.02
$\rho_{\text{H}}^{\text{наб}}, \text{ г/см}^3$	0.22 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.25 ± 0.02
$\rho_{\text{и}}, \text{ г/см}^3$	1.0806 ± 0.0003	1.0627 ± 0.0001	1.0417 ± 0.0001	1.0406 ± 0.0002
$\epsilon, \%$	79 ± 1	70 ± 1	81 ± 1	76 ± 2
$W_{0,\text{сум}}, \text{ см}^3/\text{г}$	5.1 ± 0.1	9.6 ± 0.1	9.0 ± 0.1	9.3 ± 0.1

сайтами на поверхности полимера необходимо одновременное связывание с уже адсорбированной молекулой. Одновременно, с увеличением количества БК, введенной при синтезе, увеличивалась доступность сорбционных сайтов, что способствовало увеличению сорбционных емкостей в ряду синтезированных полимеров.

Поскольку равновесный коэффициент распределения ($K_{\text{расп}}$) определяется из равновесных параметров, а полученные изотермы характеризуют полислойную адсорбцию, при которой сорбционные центры первого слоя обладают таким же сродством, как и сорбционные центры последующих слоев, то определить равновесный $K_{\text{расп}}$ из этих данных невозможно. Для определения $K_{\text{расп}}$ необходимо провести анализ полученных изотерм на соответствие теоретическим моделям изотерм сорбции. Анализ экспериментальных изотерм сорбции глюкозы был осуществлен посредством теоретических моделей Фрейндлиха [25–27] и Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ)

[28, 29]. Коэффициенты корреляции (R^2) имели значения >0.90 и свидетельствовали об удовлетворении экспериментальных данных уравнению Фрейндлиха (табл. 4).

Модель Фрейндлиха позволяет определить гомогенность/гетерогенность сорбционной поверхности по оценке фактора гетерогенности ($1/n_f$) и сродство сорбционной поверхности по оценке коэффициента Фрейндлиха (K_F). $1/n_f$ для всех исследуемых сорбентов был значительно больше 1 (табл. 4), что свидетельствует о реализации дополнительных физических взаимодействий между молекулами сорбата при сорбции глюкозы и коррелирует с S-типом изотерм сорбции по классификации Джайлза. При этом значение величины $1/n_f$, характеризующей связывание глюкозы КП, на порядок превышает значения $1/n_f$, характеризующих связывание глюкозы аффинными полимерами. Это могло быть обусловлено структурированием сорбционной поверхности полимеров при образовании боратных мостиков с

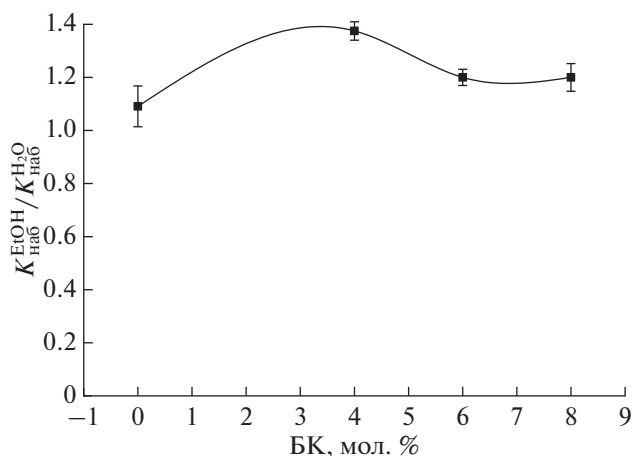


Рис. 4. Однородность полимерной матрицы поли(ГЭМА-со-ЭГДМА) при введении различных количеств борной кислоты при синтезе.

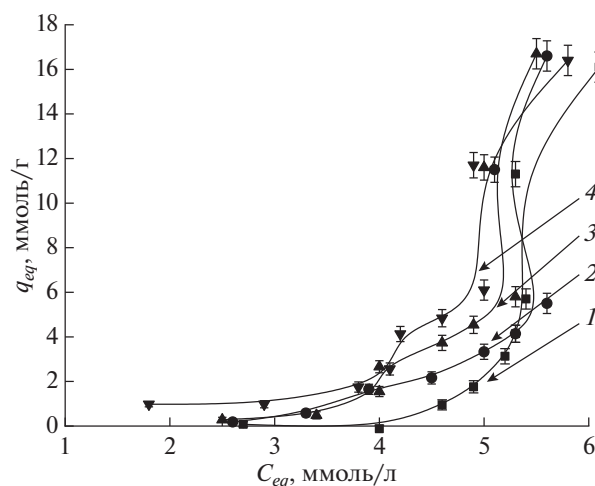


Рис. 5. Изотермы сорбции глюкозы синтезированными сорбентами.

Таблица 4. Константы равновесной сорбции глюкозы поверхностью импринтированными сорбентами, рассчитанные посредством модельных изотерм методом нелинейной регрессии

Константы	Сорбенты			
	КП	АФФ-4	АФФ-6	АФФ-8
Модель Фрейндлиха				
$K_F \times 10^{-3}$, л/ммоль	$3.18 \times 10^{-6} \pm 5.40 \times 10^{-6}$	6.1 ± 2.8	9.1 ± 7.5	20.9 ± 20.9
$1/n_f$	12.61 ± 0.96	3.94 ± 0.27	3.89 ± 0.51	3.54 ± 0.65
R^2	0.9895	0.9884	0.9491	0.9026
χ^2	0.048	0.043	0.222	0.392
Модель БЭТ				
K_U , л/ммоль	0.1670 ± 0.0013	0.1312 ± 0.0037	0.1362 ± 0.0085	0.1386 ± 0.0097
$K_L \times 10^{-3}$, л/ммоль	1.98 ± 0.28	17.2 ± 2.7	21.7 ± 6.9	28.6 ± 8.9
$q_{\max}$, ммоль/г	5.7	5.5	5.8	6.1
R^2	0.9918	0.9829	0.9150	0.9081
χ^2	0.038	0.063	0.370	0.370

гидроксильными группами ГЭМА. Сродство сорбционной поверхности к молекулам глюкозы аффинных сорбентов гораздо выше по сравнению с КП, т.к. значения K_F аффинных полимеров на несколько порядков больше значения K_F КП (табл. 4). Однако корреляции величин $1/n_f$ и K_F с ростом количества вводимого лиганда не наблюдалось.

Поскольку ограничениями общепринятой модели Ленгмюра являются гомогенная поверхность, формирование монослоя и отсутствие взаимодействия между молекулами сорбата [32], то применение ее к изотермам, указывающим на дополнительные физические взаимодействия молекул сорбата, будет некорректным. Однако, эти взаимодействия могут осуществляться при формировании полислоев, поэтому данные изотермы были аппроксимированы моделью БЭТ.

Изотермы сорбции глюкозы на всех исследуемых сорбентах относятся к S-типу изотерм по классификации Джайлза [33], свидетельствующему о совместной адсорбции молекул глюкозы, в результате чего может формироваться сорбционная поверхность монослоя превышающая сорбционную поверхность полимеров. Для исследования легкодоступных сорбционных центров полимеров аппроксимация моделью БЭТ осуществлялась до последней экспериментальной точки кривых изотерм сорбции глюкозы, после которой могло начинаться формирование полислоев. Эта точка соответствовала исходной концентрации сорбтива 11.1 ммоль/л для всех сорбентов, а в качестве $q_{\max}$ была принята экспериментальная величина заполнения сорбента

при данной концентрации. Коэффициенты корреляции (R^2) имели значения >0.90 и свидетельствовали об удовлетворении экспериментальных данных уравнению БЭТ при данных ограничениях (табл. 4).

Значения K_L , характерные для связывания молекул глюкозы сорбционной поверхностью аффинных сорбентов, на порядок превышают значение K_L , характерное для сорбции глюкозы на КП, что свидетельствует об увеличении сродства сорбционной поверхности в результате модификации полимерной матрицы путем введения БК. Одновременно величины K_U , характеризующие связывание молекул глюкозы на сформированном монослое, значительно превышают значения K_L , что свидетельствует о сильном сродстве монослоя к молекулам сорбтива. При попытке ограничения $K_U = 0$ в уравнении БЭТ, т.е. при переходе к модели Ленгмюра из модели БЭТ, теоретическая кривая перестала описывать эксперимен-

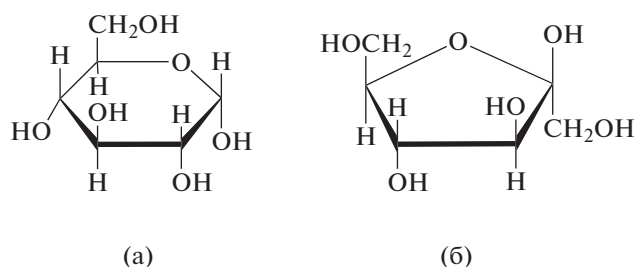
**Рис. 6.** Структурные формулы: (а) глюкозы, (б) фруктозы.

Таблица 5. Селективность КП и АФФ-6 по отношению к глюкозе

Сорбент	Глюкоза		Фруктоза		α
	$Q_{\text{сорб}},$ мкмоль	$q_{\text{глю}},$ мкмоль мл ⁻¹	$Q_{\text{сорб}},$ мкмоль	$q_{\text{фру}},$ мкмоль мл ⁻¹	
КП	6.7 ± 0.4	11.4 ± 0.1	3.1 ± 0.3	3.5 ± 0.1	2.19 ± 0.05
АФФ-6	9.6 ± 0.4	16.3 ± 0.1	5.2 ± 0.2	6.0 ± 0.1	2.73 ± 0.02

тальные данные. Следовательно, формирование полислоев при связывании глюкозы осуществлялось в процессе формирования монослоя.

Таким образом, исследование равновесных изотерм сорбции глюкозы органо-неорганическими Se-содержащими сорбентами на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и диметакрилата этиленгликоля показало осуществление совместной адсорбции молекул глюкозы на всех синтезированных полимерах, а также незначительный рост сорбционных емкостей полимеров с ростом количества введенного лиганда борной кислоты. Кроме того, данная модификация полимерной матрицы способствовала увеличению сродства сорбционной поверхности синтезированных полимеров к молекулам глюкозы.

Исследование аффинности сорбционных центров по отношению к глюкозе полимерной матрицы поли(ГЭМА-со-ЭГДМА), модифицированной борной кислотой

Для выявления аффинности сорбционных центров была изучена селективность сорбции глюкозы по сравнению с сорбцией ее структурного аналога — фруктозы. Выбор фруктозы был обусловлен тем, что ее молекула также как и молекула глюкозы имеет две гидроксильные группы в цис положении (рис. 6). В качестве сорбентов

сравнения были выбраны КП и АФФ-6, т.к. именно введение аффинного лиганда в количестве 6 мол. % не повлияло на общую пористость матрицы поли(ГЭМА-со-ЭГДМА), а также исследования набухания и морфологии полимерных матриц свидетельствовали о наибольшем формировании аффинных сорбционных центров в полимерной матрице АФФ-6 по сравнению с АФФ-4 и АФФ-8, в которых наблюдалось наибольшее участие БК в качестве дополнительного сшивающего агента, соответственно, с потерей возможности связывания.

Фронтальные кривые сорбции глюкозы как на КП, так и на АФФ-6 свидетельствуют о размытии концентрационных профилей (рис. 7а, 7б, кр. 1). Это может быть обусловлено диффузией молекул к глубоко расположенным сорбционным центрам внутри гранул сорбента. Одновременно для сорбционных систем с использованием колонки, наполненной АФФ-6, наблюдался регулярный режим динамики сорбции (рис. 7б). При этом при сорбции глюкозы режим был более регулярным по сравнению с сорбцией фруктозы, т.к. объем проскока был в 2 раза больше (рис. 7б). В то время как при использовании КП объемы проскока глюкозы и фруктозы были практически равны (рис. 7а).

Параметр α для обеих сорбционных систем больше 1 (табл. 5), и, соответственно, указывает

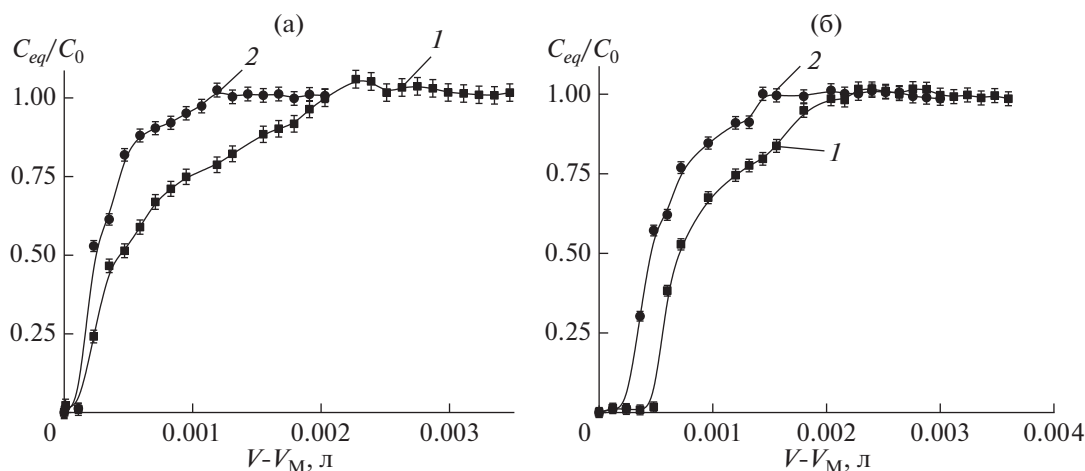


Рис. 7. Фронтальные динамические кривые сорбции глюкозы (1) и фруктозы (2) сорбентами КП (а) и АФФ-6 (б).

на большую селективность сорбентов к глюкозе, чем к фруктозе. При этом большее значение параметра α для АФФ-6 по сравнению с КП свидетельствует об увеличении селективности полимерной матрицы, модифицированной БК.

Следовательно, сорбционные центры, сформированные молекулами БК, имели большую адсорбционную способность к связыванию глюкозы по сравнению с центрами КП и высокую селективность по сравнению с сорбцией структурного аналога — фруктозы. В дальнейшем это может быть использовано при разработке сорбционного метода разделения сахаров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, модификация полимерной матрицы на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата путем введения специфического лиганда — борной кислоты, способствовала формированию селективных к глюкозе сорбционных центров. Одновременно борная кислота принимала участие в процессе синтеза полимерной матрицы в качестве дополнительного сшивающего агента. Кроме того, в процессе синтеза гранул эмульсионной полимеризацией в эмульсии Пикеринга участие БК приводило к сужению распределения зерен по размеру.

Аффинные полимеры обладали более сегрегированной структурой поверхности гранул по сравнению с КП с большим количеством транспортных каналов в поверхностном слое гранул. Сформированные сорбционные центры способствовали увеличению сродства сорбционной поверхности синтезированных полимеров к молекулам глюкозы. В результате оптимальный аффинный сорбент АФФ-6 имел большую динамическую адсорбционную способность к связыванию глюкозы по сравнению с КП и высокую селективность по сравнению с сорбцией структурного аналога — фруктозы. В дальнейшем это может быть использовано при разработке метода выделения глюкозы из многокомпонентного раствора и сорбционного метода разделения сахаров.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием, тема № АААА-А20-120022090044-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ning H. et al. // J. Chromatogr. A. 2022. V. 1671. P. 462994.
2. Hasanah A.N. et al. // J. Chem. Hindawi Limited. 2020. V. 2020. ID 7282415
3. Tu X. et al. // Talanta. 2021. V. 226. P. 122142.
4. Alipour S. et al. // J. Mater. Res. Technol. 2021. V. 12. P. 2298–2306.
5. Eivazzadeh-Keihan R. et al. // TrAC Trends Anal. Chem. 2021. V. 141. P. 116291.
6. Xu R. et al. // J. Chromatogr. A. 2021. V. 1635. P. 461707.
7. Hu Z., Wang X., Chen X. // Anal. Chim. Acta. 2020. V. 1112. P. 16–23.
8. Gheybalizadeh H., Hejazi P. // React. Funct. Polym. 2022. V. 171. P. 105152.
9. Amorim M.S., Sales M.G.F., Frasco M.F. // Biosens. Bioelectron. 2022. V. 10. P. 100131.
10. Li M. et al. // Kexue Tongbao/Chinese Science Bulletin. 2019. V. 64. № 13. P. 1321–1329.
11. Askin S., Kizil S., Bulbul Sonmez H. // React. Funct. Polym. 2021. V. 167. P. 105002.
12. Bayraktaroglu S., Kizil S., Bulbul Sonmez H. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 5. P. 106002.
13. Sulejmanović J. et al. // Chemosphere. 2022. V. 296. P. 133971.
14. Wang H.H., Shyr T.W., Hu M.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 13. P. 3046–3052.
15. Prosanov I.Y. et al. // Mater. Today Commun. 2018. V. 14. P. 77–81.
16. Hong X. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. № 47.
17. Vedelago J. et al. // Sci. Reports. 2021. V. 11. № 1. P. 1–14.
18. Belcher R., Tully G.W., Svehla G. // Anal. Chim. Acta. 1970. V. 50. № 2. P. 261–267.
19. Dawber J.G., Matusin D.H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1982. V. 78. № 8. P. 2521–2528.
20. Crabb W.D., Mitchinson C. // Trends Biotechnol. 1997. V. 15. № 9. P. 349–352.
21. Kuznetsov B.N. et al. // Катализ в промышленности. 2017. V. 17. № 6. P. 543–553. (In Russ.).
22. Dupont H. et al. // Macromolecules. 2021. V. 54. № 11. P. 4945–4970.
23. Yang Y. et al. // Frontiers in Pharmacology. 2017. V. 8. № MAY. P. 287.
24. Willaman J.J., Davison F.R. // J. Agric. Res. 1924. V. 28. № 5. P. 479–487.
25. Umpleby R.J. et al. // Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences. 2004. V. 804. № 1. P. 141–149.
26. Hinz C. // Geoderma. 2001. V. 99. № 3–4. P. 225–243.
27. Freundlich H. // Zeitschrift für Phys. Chemie. 1907. V. 57U. № 1. P. 385–470.
28. Ebadi A., Soltan Mohammadzadeh J.S., Khudiev A. // Adsorption. 2009. V. 15. № 1. P. 65–73.
29. Ebadi A., Soltan Mohammadzadeh J.S., Khudiev A. // Chem. Eng. Technol. 2007. V. 30. № 12. P. 1666–1673.
30. Krishna Kumar A.S., Jiang S.J., Tseng W.L. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 13. P. 7044–7057.
31. Malarvizhi R., Sulochana N. // J. Environ. Prot. Sci. 2008. V. 2. P. 40–46.
32. Liu Y. // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2006. V. 274. № 1–3. P. 34–36.
33. Giles C.H., Smith D., Huitson A. // J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 47. № 3. P. 755–765.
34. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 11. P. 2836–2848.
35. Lagergren S. // Springer-Verlag. 1907. V. 2. № 1. P. 15.