

УДК 66.081.5

Т. К. ДЖУМАДИЛОВ^{1,}, Л. К. ЫСҚАҚ², Б. ТОТХУСҚЫЗЫ²,
Н. О. МЫРЗАХМЕТОВА², О. В. СУБЕРЛЯК³*

¹ АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан;

² Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Республика Казахстан;

³ Национальный университет «Львовская политехника», Львов, Украина.

*E-mail: jumadilov@mail.ru

СИНТЕЗ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ КОМПЛЕМЕНТАРНЫХ К ИОНАМ ЛАНТАНА И СКАНДИЯ

Аннотация. Исследовано влияние соотношения растворитель/мономер (S/M) на структуру и адсорбционные свойства микропористых полимерных частиц, импринтированных ионами лантана и скандия. Микропористые частицы, импринтированные ионами лантана и скандия, были получены из двух функциональных мономеров-метакриловой кислоты (МАК) и винилпиридина (4-ВП) – путем образования комплекса с темплатным ионом лантана и скандия путем ионных взаимодействий. Самосборный комплекс лантан/мономер полимеризовали в присутствии сшивателя диметакрилата этиленгликоля (ЭГДМА) методом суспензионной полимеризации. Химическую структуру, морфологию и адсорбционную способность импринтированных ионами лантана и скандия микропористых частиц анализировали с помощью инфракрасной спектроскопии. Молекулярные полимеры показали высокую селективность по отношению к иону лантана и скандия.

Ключевые слова: молекулярный импринтинг, селективность, сорбция, ионы La^{3+} , Sc^{3+} .

В настоящее время в производстве высокотехнологичной продукции широко используются редкоземельные металлы (РЗМ). Они применяются при создании смартфонов, планшетов, 3D-телевизоров, гибридных автомобилей, авиатурбин, энергосберегающих ламп, сверхпрочных керамических изделий, в ядерной энергетике, а также в медицине и других отраслях промышленности. В связи с этим, спрос на РЗМ неуклонно увеличивается и, в дальнейшем, для увеличения объемов получаемых металлов будет возрастать роль рециклинга, т.е. повторного использования РЗМ, извлеченных из вторичного сырья: отходов глиноземного производства, электронного лома, отработанных катализаторов, зол и других отходов.

Молекулярный импринтинг – это новый метод селективной адсорбции [1]. Молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) получают в результате молекулярного импринтинга – сополимеризации функционального и

сшивающего мономеров в присутствии целевой молекулы (шаблона). После удаления такой молекулы из сетчатого полимера в структуре матрицы образуются полости, комплементарные целевой молекуле стереометрически и по расположению активных центров (образующих связи с соответствующими элементами этой молекулы). Вследствие этого МИП обладают высокой селективностью и сорбционной ёмкостью в отношении шаблона и во многих случаях, наиболее близких к нему по структуре соединений. Отпечатанные полимеры обычно получают в три этапа. В приведенной ниже схеме (рисунок 1) можно условно выделить три ключевых стадии.

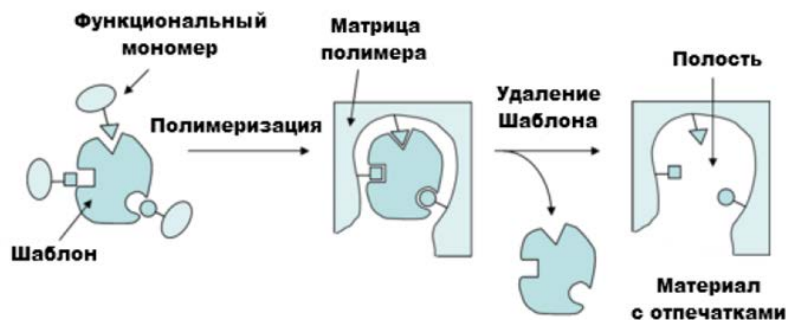


Рисунок 1 – Схема получения молекулярно-импринтированных полимеров

Матрица и полимеризуемые лиганды смешиваются и формируются, а затем полимеризуются с получением сополимеров в присутствии многих поперечных линкеров с последующим извлечением матрицы из сополимера [2]. Технология молекулярного импринтинга широко применяется в различных областях, таких как сенсорные и встроенные устройства, доставка лекарственных средств, разделение и скрининг соединений биологического происхождения, мембраны для биомолекулы и белки в водной среде, а также датчики для мониторинга токсичного урана [3].

При промышленном производстве полимерных частиц методом суспензионной полимеризации соотношение подачи S/M является важным экономическим фактором, поскольку оно определяет производительность процесса. Чтобы уменьшить соотношение подачи S/M и тем самым повысить производительность, концентрацию поверхностно-активного вещества обычно увеличивают. В этом исследовании несколько основных синтетических переменных, таких как концентрация поверхностно-активного вещества и температура, контролируются для уменьшения отношения S/M для получения хорошо определенных частиц. Также изучено и обсуждено влияние соотношения подачи S/M на морфологию и селективное сепарационное поведение синтезированного молекулярно-импринтированного полимера (МИП).

Привлекательность импринтированных полимеров для практического использования обусловлена такими их свойствами, как высокая стабильность, простота получения, сопоставимые с природными рецепторами аффинность и селективность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Соль лантана $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$, функциональные мономеры метакриловой кислоты (МАК), 4-винилпиридина (4-ВП) и этиленгликоль - диметакрилата (EGDMA) были поставлены компанией Sigma–Aldrich (Милуоки, Висконсин, США). Азобисизобутиронитрил (ДАК, Sigma–Aldrich, был использован в качестве инициатора и гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ) в качестве стабилизатора реакции полимеризации. Все остальные химические вещества получены в качестве реагентов марки Sigma–Aldrich. Вода, использованная в этом эксперименте, была деионизирована (DI water).

Получение La(III) импринтированных микропористых частиц. Металлические ионно-импринтированные полимеры (МИИП) получали в микросферической форме методом суспензионной полимеризации с добавками La^{3+} , Sc^{3+} , МАК, 4-ВП, EGDMA и ДАК. Состав La^{3+} и Sc^{3+} , МАК, 4-ВП и EGDMA составлял 1:2:2:8 в молярном соотношении, а количество ДАК к общему количеству мономерной системы составляло 2 мас.% в ДИ-воде. В приготовлении МИИП была применена серия соотношений подачи S/M. Соотношение подачи S/M определяли как отношение количества растворяющей системы (вода и пороженный растворитель (толуол) к количеству мономерной системы (МАК, 4-ВП и EGDMA).

Реакцию проводили в 250 мл трехгорловом реакторе, оснащённом механической мешалкой. В реактор помещали толуол (10 мл) и водный раствор ГЭЦ. Концентрация ГЭЦ составляла 1-7 мас.% к мономерной системе (мономер + кросслинкер). Реакцию полимеризации проводили при скорости перемешивания 50 об/мин в течение 15 мин при комнатной температуре, а затем 6 ч при комнатной температуре 70 °C в атмосфере Ar_2 . После завершения полимеризации полученные частицы многократно промывали DI – водой и ацетон для удаления примесей и любого оставшегося непрореагировавшего мономера. Очищенные шарики сушили течение 24 ч. Одни и те же эксперименты проводились при различных температурах 75 и 80°C. Не импринтированный полимер также получен по той же методике в тех же условиях, за исключением использования La^{3+} , Sc^{3+} для сравнения по структуре и адсорбционному поведению с импринтированными.

Ионы металлов внутри полимерных частиц выщелачивали перемешиванием в 1M водном растворе HNO_3 в течение 1 ч. Этот процесс повторяли 20 раз для полного удаления всех ионов металлов с последующей промывкой и деионизованной водой и сушкой.

Сорбционные эксперименты. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Исследовали ПМО в следующем порядке: каждый импринтированный полимер в сухом исходном состоянии помещался в ячейку из полипропиленовой сетки, которая далее помещалась в стакан с дистиллированной воды для сорбции. Далее измеряли pH и электропроводность в зависимости от времени; затем импринтированный полимер в сухом исходном состоянии помещался в специальную сетку, которая далее помещалась

в стакан с раствором сульфата лантана и скандия. Электропроводность и pH растворов измеряли в присутствии импринтированным полимером, с дальнейшим отбором аликвот.

Методика определения ионов лантана. Методика определения ионов лантана и скандия в растворе основана на образовании окрашенного комплексного соединения органического аналитического реагента арсеназо III с ионами редкоземельных металлов (РЗМ), расчет концентрации ионов лантана проводили на спектрофотометре КФК-3М при 650 нм [4-8]. Степень извлечения (сорбции) была рассчитана по формуле:

$$\eta = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{нач}}} * 100\%$$

где $C_{\text{нач}}$ – начальная концентрация металла в растворе, г/л; $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация металла в растворе, г/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

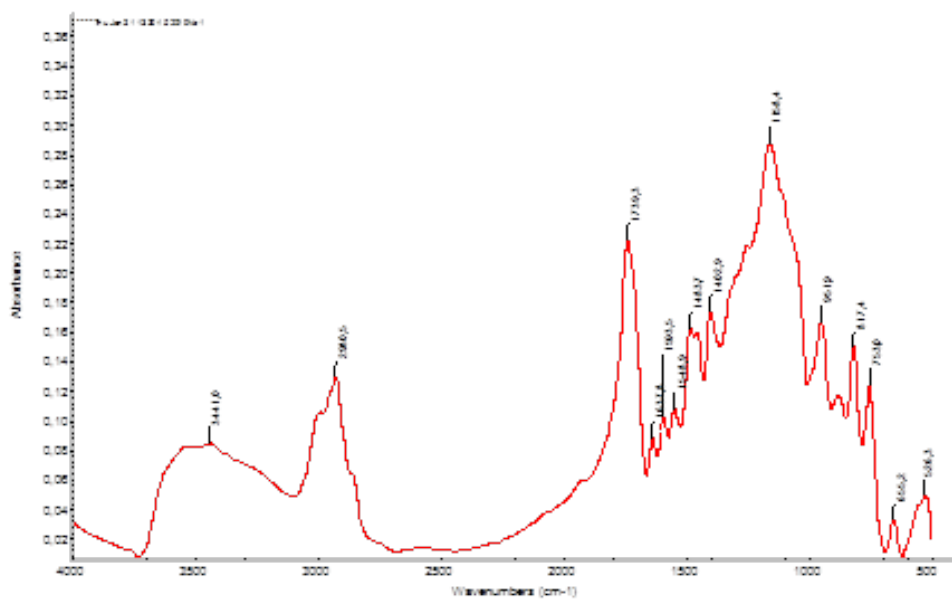
Инфракрасная спектроскопия использована для идентификации химической структуры отпечатанных микропористых частиц La (III) и Sc(III) до и после экстракции ионов лантана и скандия.

На рисунках 2, 3 показаны ИК-спектры La и Sc импринтированных полимеров до и после удаления шаблона (иона лантана и скандия).

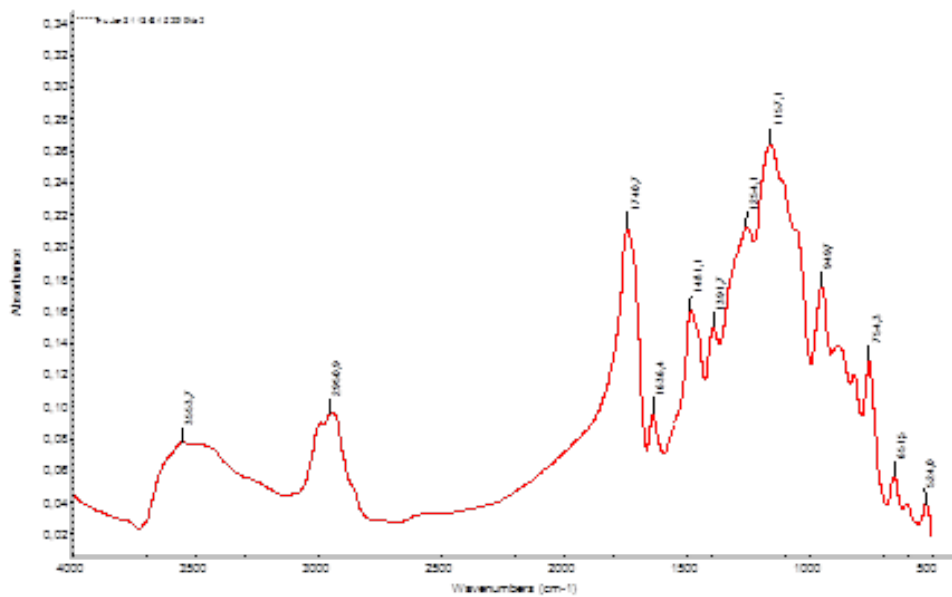
По данным ИК-спектроскопии, вода участвует в формировании кристаллической решетки. В Sc (III) импринтированных полимеров до и после удаления шаблона молекулы воды связаны неравноценно. Это четко выявляется в колебаниях воды (cm^{-1}) -1600 и 1637, 2950 и 2516. Вхождение воды в состав сульфата скандия до удаления шаблона весьма существенно проявляется в характере колебания SO_4 -групп: появляется тонкая структура полос в области 1118-1296 и 518-749 cm^{-1} . Все это свидетельствует о неравноценных положениях SO_4 -групп в структуре соединений.

ИК-спектр соединения лантана отличается очень слабым поглощением при 1548 cm^{-1} . Это свидетельствует о меньшей ассиметризации SO_4 -групп и отличающейся связи H_2O в структуре $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Характерная ИК-полоса при 1158 cm^{-1} возникает из связи La–O и четко наблюдается для La(III)-содержащего полимера. Кроме того, La(III)-импринтированные и не импринтированные полимеры демонстрируют сходные ИК-полосы. По этим ИК-спектрам обеспечен успешный синтез La(III)-, Sc(III)-импринтированных полимеров.

На рисунках 4, 5 показаны сорбция матрицы и псевдоматрицы. По результатам можно увидеть, что матрица сорбирует больше, чем псевдоматрица.

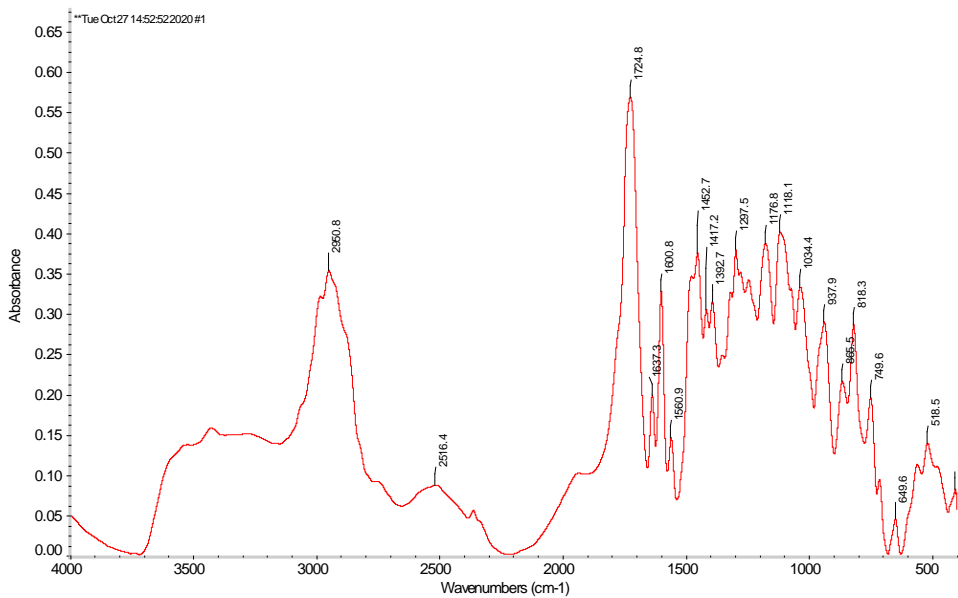


a

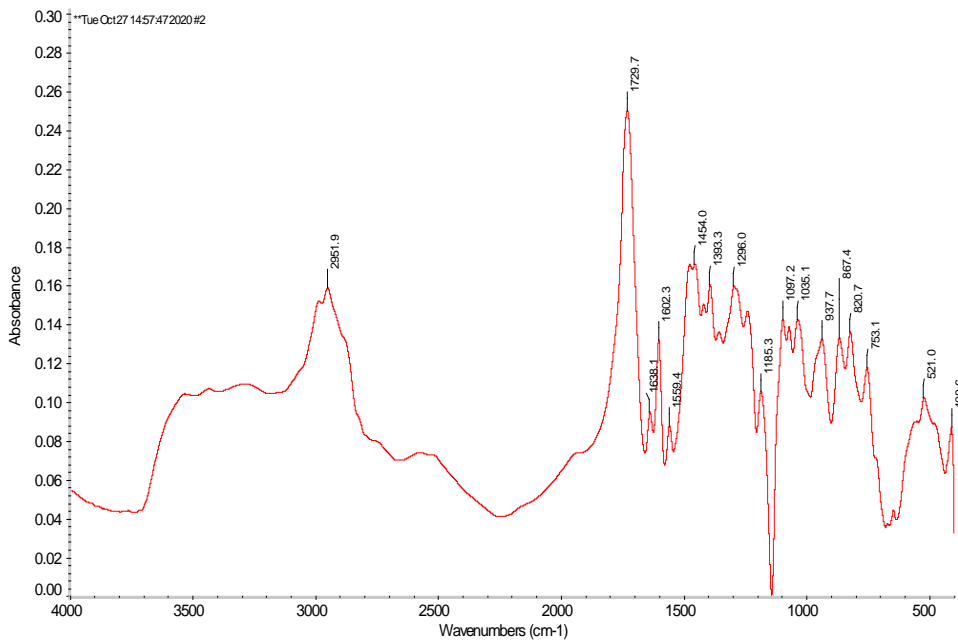


б

Рисунок 2 – Инфракрасная спектроскопия отпечатанных микропористых частиц La (III) до (а) и после (б) удаления шаблона



a



b

Рисунок 3 – Инфракрасная спектроскопия опечатанных микропористых частиц Sc (III) до (a) и после (б) удаления шаблона

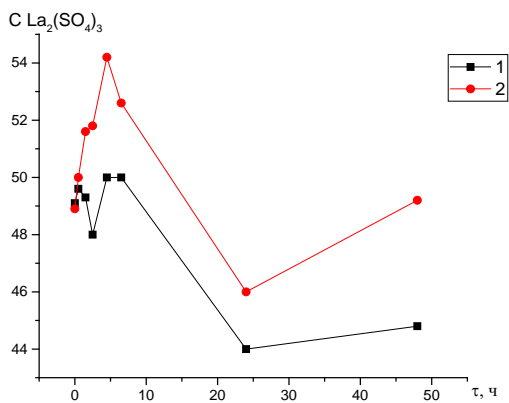


Рисунок 4 – Кривые: 1 – матрица, 2 – псевдоматрица

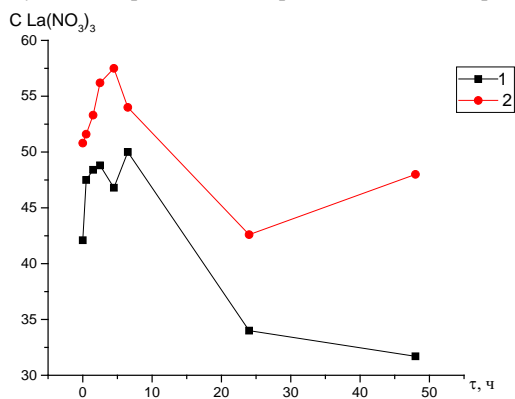


Рисунок 5 – Кривые: 1 – матрица, 2 – псевдоматрица

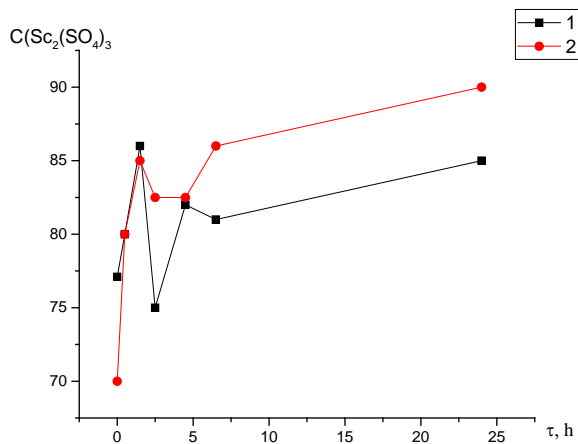


Рисунок 6 – Кривые: 1 – псевдоматрица, 2 – матрица

Рисунок 6 отражает сорбцию матрицы и псевдоматрицы. Максимальный импринтированный фактор и, следовательно, наилучшее качество молекулярных отпечатков удалось получить с $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$. Этот результат согласуется с данными ИК-спектроскопии (рисунок 3), согласно которым интенсивность линий в спектре (а значит, и эффективность дополнительной модификации) значительно выше, чем в спектрах псевдоматрицы, полученных по другим методикам.

Заключение. Молекулярно- или ионно-импринтированные полимеры могут распознавать смолянистый материал (шаблон) специфически с помощью следующих механизмов. Во-первых, специфическое взаимодействие между мономером и матрицей – в данном случае ионная связь между $\text{La}(\text{III})$, $\text{Sc}(\text{III})$ и карбоновой кислотой в мономере. Во-вторых, специально подобранная полость обеспечивается высокой сшивкой с последующим извлечением шаблона в процессе подготовки. Плотность сшивания МИИП обычно настолько велика, что лиганды связи и полость очень прочны. Таким образом, полученный полимер способен связывать целевые вещества с высокой специфичностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан по проектам AP08856668 в рамках грантового финансирования научных исследований на 2020-2022 годы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Jiang Y., Kim D. // Chemical Engineering Journal. – 166 (2011). – P. 435-444.
- [2] Dam H.A., Kim D. Metal ion imprinted polymer microspheres derived from copper methacrylate for selective separation of heavy metal ions // J. Appl. Polym. Sci. – 108 (2008). – P. 14-24.
- [3] Hoai N.T., Yoo D.K., Kim D. Batch and column separation characteristics of copper-imprinted porous polymer micro-beads synthesized by a direct imprinting method // J. Hazard. Mater. – 173 (2010). – P. 462-467.
- [4] Imangazy A.M., Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Zhora A.D. «Remote interaction» effect of polymer hydrogels on samarium ions sorption // Материалы XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург, Россия, 9-13 Сентябрь 2019. – Т. 2б, секция 2. – С. 154.
- [5] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of Polymethacrylic Acid and Poly-2-Methyl-5-Vinylpyridine Hydrogels Remote Interaction in an Aqueous Medium // Ж. Chem.-Chem. Eng. – 2014. – Vol. 8, No. 3. – P. 265-269.
- [6] Jumadilov T.K. Electrochemical and conformational behaviour of intergel systems based on the rare crosslinkedpolyacid and polyvynilpyridines International // Конференция Литовского химического общества “Chemistry and Chemical Technology” материалы Международной конференции, Каунас, Литва, 2014. – С. 226-229.
- [7] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Self-organization of polymer hydrogels of polyacrylic acid in intergel systems in cerium ions sorption process // Химический Журнал Казахстана. – 2018. – № 2. – С. 254-262.
- [8] Yskak L.K., Dzhumadilov T.K., Myrzahmetova N.O., Suberlyak O.V. Features of distance interaction and mutual activation of hydrogel polymethacrylic acid and anionite AV-17 // Карагандинский Государственный Университет им. Е.А. Букетова. Материалы Международного симпозиума по специальным полимерам. – 2019. – С. 106.

[9] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Features of selective sorption of lanthanum from solution, which contains ions of lanthanum and cerium by intergel system hydrogel of polymethacrylic acid: hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // Chemistry and industrial techniques for chemical engineers/ A.K. Haggi, L. Pogliani, A.F. Ribeiro. – AAP press, 2020. – С. 149-174.

[10] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M. Features of sorption of rare-earth metals of cerium group by intergel systems based on polyacrylic acid, polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Вестник Караганда. Серия Химия. – 2020. – Vol. 98, No. 2. – С. 58-67.

[11] Saparbekova I.S., Suberlyak O.V., Yskak L.K., Malimbayeva Z.B., Myrzahmetova N.O., Dzhumadilov T.K. Some features of the remote interaction of KU 2-8 cation exchanger with AB-17 anion exchanger // Международная научно-техническая конференция «Современные технологии производства и переработки полимерных материалов» сборник тезисов докладов. – 2019. – С. 87.

REFERENCES

[1] Jiang Y., Kim D. // Chemical Engineering Journal. 166 (2011). P. 435-444.

[2] Dam H.A., Kim D. Metal ion imprinted polymer microspheres derived from copper methacrylate for selective separation of heavy metal ions // J. Appl. Polym. Sci. 108 (2008). P. 14-24.

[3] Hoai N.T., Yoo D.K., Kim D. Batch and column separation characteristics of copper-imprinted porous polymer micro-beads synthesized by a direct imprinting method // J. Hazard. Mater. 173 (2010). P. 462-467.

[4] Imangazy A.M., Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Zhora A.D. «Remote interaction» effect of polymer hydrogels on samarium ions sorption // Proceedings of XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry, Saint-Petersburg, Russia, 9-13 September 2019. Vol. 2b, section 2. P. 154.

[5] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of Polymethacrylic Acid and Poly-2-Methyl-5-Vinylpyridine Hydrogels Remote Interaction in an Aqueous Medium // J. Chem.-Chem. Eng. 2014. Vol. 8, No. 3. P. 265-269.

[6] Jumadilov T.K. Electrochemical and conformational behaviour of intergel systems based on the rare crosslinked polyacid and polyvinylpyridines International // Conference of Lithuanian Chemical Society “Chemistry and Chemical Technology” Proceedings of the International Conference, Kaunas, Lithuania, 2014. P. 226-229.

[7] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Self-organization of polymer hydrogels of polyacrylic acid in intergel systems in cerium ions sorption process // Chemical Journal of Kazakhstan. 2018. No. 2. P. 254-262.

[8] Yskak L.K., Dzhumadilov T.K., Myrzahmetova N.O., Suberlyak O.V. Features of distance interaction and mutual activation of hydrogel polymethacrylic acid and anionite AV-17 // E. A. Buketov Karagandy State University Institute of polymer materials and technology international science and technology center. Proceedings of the international symposium on specialty polymers. 2019. P. 106.

[9] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Features of selective sorption of lanthanum from solution, which contains ions of lanthanum and cerium by intergel system hydrogel of polymethacrylic acid: hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // Chemistry and industrial techniques for chemical engineers / A.K. Haggi, L. Pogliani, A.F. Ribeiro. AAP press, 2020. P. 149-174.

[10] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M. Features of sorption of rare-earth metals of cerium group by intergel systems based on polyacrylic acid, polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. 2020. Vol. 98, No 2. P. 58-67.

[11] Saparbekova I.S., Suberlyak O.V., Yskak L.K., Malimbayeva Z.B., Myrzahmetova N.O., Dzhumadilov T.K. Some features of the remote interaction of KU 2-8 cation exchanger with AB-17 anion exchanger // International Scientific And Technical Conference «Modern Technologies Of Production And Processing Of Polymeric Materials» Collection of Abstracts. 2019. P. 87.

Резюме

*Т. Қ. Жұмаділов, Л. К. Ысқақ, Б. Тотхұсқызы,
Н. О. Мырзахметова, О. В. Суберляк*

**ЛАНТАН ЖӘНЕ СКАНДИЙ ИОНДАРЫНА ҚАТЫСТЫ
МОЛЕКУЛАЛЫҚ-ТАҢБАЛАНҒАН ПОЛИМЕРЛЕР СИНТЕЗИ**

Еріткіш/мономер (S/M) қатынасының лантан және скандий иондарымен таңбаланған микропорлы полимерлі бөлшектердің құрылымы мен адсорбциялық қасиеттеріне әсері зерттелді. Лантан және скандий иондарымен таңбаланған микропористалық бөлшектер екі функционалды мономерден-метакрил қышқылынан (МАК) және винилпиридиннен (4-ВП)-иондық өзара әрекеттесу арқылы лантан мен скандий темплат ионымен кешен құру арқылы алынды. Өздігінен жиналатын лантан/мономер кешені суспензиялық полимерлеу әдісімен этиленгликольдиметакрилаты (ЭГДМА) тігушісінің қатысуымен полимерленді. Лантан және скандий иондарымен басылған микропорлы бөлшектердің химиялық құрылымы, морфологиясы және адсорбциялық қабілеті инфрақызыл спектроскопия арқылы талданды. Молекулалық полимерлер лантан ионы мен скандийге қатысты жоғары селективтілікті көрсетті.

Түйін сөздер: молекулалық импринтинг, селективтілік, сорбция, La^{3+} , Sc^{3+} иондары.

Summary

T. K. Jumadilov, L. K. Yskak, B. Totkhytsky, N. O. Myrzakmetova, O. V. Suberlyak

**SYNTHESIS OF MOLECULAR IMPRINTED POLYMERS
COMPLEMENTARY TO LANTHANUM AND SCANDIUM IONS**

The effect of the solvent/monomer (S/M) ratio on the structure and adsorption properties of microporous polymer particles imprinted with lanthanum and scandium ions is studied. Microporous particles imprinted with lanthanum and scandium ions were obtained from two functional monomers-methacrylic acid (MAC) and vinylpyridine (4-VP) - by forming a complex with the template ion of lanthanum and scandium by ion interactions. The self-assembled lanthanum/monomer complex was polymerized in the presence of an ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) crosslayer by suspension polymerization. The chemical structure, morphology, and adsorption capacity of microporous particles imprinted with lanthanum and scandium ions were analyzed by infrared spectroscopy. Molecular polymers showed high selectivity with respect to lanthanum and scandium ions.

Key words: Molecular imprinting, selectivity, sorption, La^{3+} , Sc^{3+} ions.

Information about authors:

<i>Jumadilov Talkybek Kozhatayevich</i>	Doctor of Chemical Sciences, professor A.B. Bekturov Institute of chemical sciences, Almaty, the Republic of Kazakhstan; jumadilov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-9505-3719
<i>Yskak Laila Kinyazkyzy</i>	Ph.D. student, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; leilakinyazovna@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-5581-6918
<i>Totkhuskyzy Bakytgul</i>	Ph.D. student, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; bakytgul.sakenova@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-8119-668X
<i>Nurbala Orazymbekovna Myrzakhmetova</i>	Candidate of Chemical Sciences, associate professor Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; nmyrzakhmetova@gmail.com; https://orcid.org/0000-0003-1118-6202
<i>Oleg Suberlyak</i>	Doctor of Chemical Sciences, professor, National University "Lviv Polytechnic», Lviv, Ukraine; https://orcid.org/0000-0002-6046-5972