

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ХРОМАТО-ДЕСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Платонов И.А., Дьякович Д.В.

*Самарский национальный исследовательский университет,
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34
dyakovich.danila@mail.ru*

В современной промышленности и исследованиях широко применяются материалы, способные к длительному высвобождению различных веществ. Малая проницаемость стойких гидрофобных полимерных матриц для водных сред является перспективным предметом исследования.

В целях улучшения данных свойств может использоваться широкий спектр различных дисперсных или волокнистых наполнителей, среди которых можно выделить полимерные композиции, такие как поливиниловый спирт (ПВС), добавление которых образует в объеме эпоксидной смолы поры, проницаемые для водной среды.

Целью исследования было получение и исследование модифицированных полимерных матриц хромато-десорбционных систем.

Для исследования были изготовлены образцы на основе трёх видов эпоксидных связующих, представляющих собой двухкомпонентные смеси смолы и отвердителя. В качестве модельного вещества был выбран синтетический пищевой краситель тартразин, как безопасное контрастное вещество, надёжно определяемое различными методами. В качестве модификатора был выбран ПВС марки 16/1 (степень гидролиза 99%), как малорастворимое в холодной воде соединение, ввиду чего медленнее вымывающееся из матрицы чем исследуемый наполнитель. Смесь навесок связующего, модификатора в количестве 1, 1,5, 2% от массы смолы и модельного наполнителя тщательно перемешивалась, после чего осуществлялось внесение отвердителя с перемешиванием. Полимеризация осуществлялась в силиконовых формах с прямоугольным сечением при нагревании под инфракрасными лампами. По данной методике изготавливались образцы на основе всех трёх связующих, также были изготовлены контрольные образцы на основе связующего без добавления модификатора.

Исследуемые образцы помещались в ёмкости с 100 мл дистиллированной воды. Каждый состав исследовался по 3 единицы в различных ёмкостях. Смена растворителя проводилась в течение отрезков времени, кратных 24 часам. Полученные экстракты анализировались методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектором без дополнительной пробоподготовки.

На микроснимках срезов образцов на основе связующего №1, полученных после проведения экстракции, наблюдается неравномерное распределение модификатора, вследствие чего основная часть ПВС сформировала в объёме матрицы зону, высокопроницаемую для экстрагента, что подтверждается также обесцвечиванием данной области. На микроснимках образцов, полученных на основе связующих № 2 и 3, наблюдается более равномерное обесцвечивание приграничных зон, в большей степени проявляющееся для связующего № 2. По результатам исследования кинетики высвобождения было установлено, что при применении связующего №1 наблюдается значительная (>60% в первые сутки) скорость выделения аналита, превышающая немодифицированный состав (34,6% от загрузки за первые сутки и 49,1% для 216 часов экстракции). Для двух других типов связующих наблюдается равномерный выход аналита после начального всплеска. Связующее №3 демонстрирует наибольшее замедление высвобождения в рассмотренных случаях.

Дальнейшей перспективой развития данного направления является улучшение равномерности распределения модификатора и аналита. Устранение крупных пор, образованных крупными газовыми включениями при застывании матриц, позволит также дополнительно улучшить равномерность выхода вещества из полимерных матриц.

УДК 544.774.4

**ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА
ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ZN-ТРЕОНИНА И
АЭРОГЕЛЯ АГАРА**

Баландина К.С., Осокина Н.А., Шокиров С.С., Гуськов В. Ю.

*Уфимский университет науки и технологий. Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки
Валиди 32
sennishka@yandex.ru*

Хиральные металлоорганические каркасы обладают высокой пористостью и способностью к стереоселективному распознаванию. Однако их практическое применение зачастую ограничено недостаточной механической и термической стабильностью. Перспективным подходом к решению этой проблемы является получение композитов MOF с биополимерами, такими как агар, что позволяет не только повысить стабильность, но и создать адсорбент с более высокой удельной поверхностью.

В данной работе проведено сравнение энантиоселективных свойств исходного хирального Zn-MOF (на основе N-(4-пиридилметил)-L-треонина и ацетата цинка) и его композита с агаровым аэрогелем (AG/Zn-MOF-0.4) по отношению к энантиомерам α -пинена и лимонена методом обращенной газовой хроматографии.

Исходный металлоорганический каркас Zn-MOF проявляет ограниченную энантиоселективность. Анализ изотерм адсорбции показал, что при температурах 50-80°C данный образец способен к хиральному распознаванию энантиомеров α -пинена. Значения удельных удерживаемых объемов для (-)- α -пинена и (+)- α -пинена составили 6.25 ± 0.25 и 5.25 ± 0.16 мл/г соответственно при 50°C ($\alpha=1.11$). Разница в значениях адсорбции была подтверждена с помощью t-критерия ($p < 0.05$) для всех точек изотерм. При этом предпочтительно адсорбируется (-)- α -пинен, о чем свидетельствуют более высокие значения констант Генри и характеристических энергий, рассчитанных по уравнению Дубинина-Радushкевича. В то же время по отношению к энантиомерам лимонена Zn-MOF не проявляет селективность в исследованном интервале температур 60-90°C. Для R-(+)- и S-(-)-лимонена удельные удерживаемые объемы и константы Генри не различаются в пределах погрешности измерений.

Композитный материал AG/Zn-MOF-0.4 демонстрирует существенное улучшение энантиоселективных свойств по сравнению с исходным Zn-MOF. Введение агара в структуру металлоорганического каркаса приводит к повышению его адсорбционной активности. Так, максимальный коэффициент энантиоселективности для α -пинена составляет 1.18, что превышает значения, полученные для Zn-MOF. AG/Zn-MOF-0.4 сохраняет способность к хиральному распознаванию до 120°C, тогда как для Zn-MOF энантиоселективность утрачивается при 90°C. AG/Zn-MOF-0.4 оказался способен к распознаванию энантиомеров лимонена, в отличие от исходного металлоорганического каркаса. При этом максимальный коэффициент энантиоселективности достигает 1.24 при температуре 90°C. Анализ изостерических теплот адсорбции Q_{st} позволил выявить различия в механизме взаимодействия энантиомеров с поверхностью адсорбента. Для S-(-)-лимонена значения Q_{st} близки к теплоте конденсации, что указывает на формирование монослоя. Напротив, для R-(+)-лимонена теплота адсорбции ниже теплоты конденсации, что позволяет предположить ориентацию молекул данного энантиомера через метильную группу, требующую большей площади поверхности.