

Проект АР13067631 «Разработка инновационных способов селективного извлечения и разделения ионов тяжелых редкоземельных металлов на основе дистанционного взаимодействия макромолекулярных структур и молекулярного импринтинга»

Актуальность Проекта

Идея настоящего Проекта заключается в разработке принципиально новых сорбентов для эффективной сорбции ионов тяжелых редкоземельных металлов из промышленных растворов гидрометаллургии. Главной проблемой используемых в настоящее время сорбционных технологий является отсутствие селективности при сорбции целевых ионов редкоземельных металлов – для каждого металла требуется отдельный ионообменник; также недостатком имеющихся ионообменных смол является достаточно сложный и долгий процесс регенерации после каждого цикла сорбции/десорбции. Предполагается разработать высокоселективные сорбенты на основе интерполимерных систем и полимеров с молекулярными отпечатками. Изменять селективность по отношению к различным ионам редкоземельных металлов интерполимерной системы возможно путем изменения мольных соотношений полимеров в интерполимерных парах. Наличие комплементарных полостей к целевому иону металла в структуре полимеров с молекулярными отпечатками позволяет эффективно сорбировать данный металл. Разработка сорбционных методов для селективного извлечения на основе дистанционного взаимодействия и молекулярного импринтинга позволит выявить наиболее эффективные из них для последующего применения в гидрометаллургии.

Цель Проекта:

Цель Проекта заключается в создании принципиально новых методов селективного извлечения и последующего разделения ионов тяжелых редкоземельных металлов на основе эффекта дистанционного взаимодействия редкосшитых полимерных гидрогелей кислотной и основной природы, функциональных ионообменных смол и молекулярного импринтинга.

Ожидаемые результаты

В результате выполнения Проекта будут разработаны высокоэффективные методы селективного извлечения и разделения ионов тяжелых редкоземельных металлов на основе интерполимерных систем, состоящих из редкосшитых функциональных поликислот и полиоснований, интерполимерных систем на основе полифункциональных катионо- и анионообменников, а также полимеров с молекулярными отпечатками. На основе данных сорбентов будут созданы принципиально новые методы, предполагающие селективное извлечение и последующее разделение целевых ионов тяжелых редкоземельных металлов. Будут установлены достоинства и недостатки каждого сорбционного метода, в результате чего будет возможно их оперативное устранение.

Достиженные результаты за 2022 год:

1 Нарботка необходимого количества функциональных полимерных структур. Создание интерполимерных систем. Определение исходных электрохимических и конформационных параметров макромолекул.

Синтезированы функциональные редкосшитые полимерные гидрогели полиакриловой кислоты (гПАК), полиметакриловой кислоты (гПМАК), поли-4-винилпиридина (гП4ВП), поли-2-метил-5-винилпиридина (гП2М5ВП) методом полимеризации в растворе. Установлено, что в водной среде происходит ионизация редкосшитых полимерных гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП. Ионизация вышеуказанных макромолекулярных структур сопровождается изменением значений удельной электропроводности, рН и степени набухания полимеров. Электропроводность воды увеличивается на протяжении всего времени взаимодействия макромолекул с водной средой. В зависимости от природы полимеров рН либо увеличивается, либо уменьшается со временем. В присутствии поликислот (гПАК, гПМАК) вследствие диссоциации карбоксильных групп рН уменьшается, что связано с выделением протонов в процессе ионизации макромолекул. В присутствии полиоснований (гП4ВП, гП2М5ВП) наблюдается увеличение значений рН вследствие связывания протонов (образующихся в результате диссоциации молекул воды) гетероатомами пиридинового кольца.

Синтезированы полифункциональные катионообменные смолы на основе глицидиловых производных анилина (кГА) и аминофенольного олигомера (ГАФ), а также анионообменные смолы на основе глицидиловых производных анилина (аГА), бензиламина (ГБА) и дибензиламина (ГДБА) методом поликонденсации. Установлено, что при погружении ионита в воду происходит его набухание и ионизация функциональных групп, которая сопровождается изменением значений удельной электропроводности, рН и степени набухания ионообменных смол. Электропроводность воды увеличивается на протяжении всего времени взаимодействия макромолекул с водной средой. В зависимости от природы ионита рН либо увеличивается, либо уменьшается со временем. В случае катионообменных смол на основе кГА и ГАФ вследствие диссоциации сульфогрупп рН уменьшается, что связано с выделением протонов в процессе ионизации макромолекул. В присутствии анионообменных смол на основе аГА, ГБА и ГДБА наблюдается увеличение значений рН вследствие связывания протонов, образующихся в результате диссоциации молекул воды аминогруппой.

На основе ранее синтезированных полимерных гидрогелей полиакриловой кислоты (гПАК), полиметакриловой кислоты (гПМАК), поли-4-винилпиридина (гП4ВП), поли-2-метил-5-винилпиридина (гП2М5ВП) созданы интерполимерные системы гПАК-гП4ВП, гПМАК-гП4ВП, гПАК-гП2М5ВП, гПМАК-гП2М5ВП. На основе синтезированных катионообменных смол на основе глицидиловых производных анилина (кГА) и аминофенольного олигомера (ГАФ), а также анионообменных смол на основе

глицидиловых производных анилина (аГА), бензиламина (ГБА) и дибензиламина (ГДБА) созданы интерполимерные системы кГА-аГА, кГА-ГБА, кГА-ГДБА, ГАФ-аГА, ГАФ-ГБА, ГАФ-ГДБА. Дистанционное взаимодействие вышеуказанных макромолекул в интерполимерных системах приводит к их переходу в высокоионизованное состояние в результате их взаимной активации, при этом наблюдаются значительные изменения электрохимических и конформационных свойств исходных компонентов интерполимерных систем. Необходимо отметить, что при этом наблюдаются области максимальной ионизации редкосшитых полимерных структур кислотной и основной природы. Установлено, что в интерполимерных системах увеличение доли второго компонента приводит к существенному увеличению степени набухания первой макромолекулы.

Целевые полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) были синтезированы методом суспензионной полимеризации. В качестве «шаблонов» были выбраны нитраты тяжелых редкоземельных элементов (гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций). Для доказательства селективности структур ПМО-1 и ПМО-2 были также синтезированы контрольные образцы кПМО-1 и кПМО-2, отличающиеся только тем, что при их синтезе не добавляется «шаблон». В присутствии вышеуказанных ПМО электропроводность воды возрастает со временем. Слабая ионизация макромолекул является результатом плотной сшивки в структурах ПМО-1 и ПМО-2. Необходимо отметить, что более плотная сшивка получается в случае использования ДЭГДМА в качестве сшивающего агента – об этом свидетельствует тот факт, что электропроводность воды в присутствии структуры кПМО-2 ниже более чем на 25% по сравнению с кПМО-1. Рост удельной электропроводности воды связан как с ионизацией структур ПМО-1 и ПМО-2, так и с диссоциацией молекул воды на протоны и гидроксил ионы. Полученные данные по концентрации ионов водорода (рН) в водной среде в присутствии макромолекулярных структур ПМО-1 и ПМО-2 подтверждают гипотезу о том, что в случае структур ПМО-1 (как и контрольного образца, так и полимеров с «шаблоном» металла) степень ионизации выше чем в случае со структурой ПМО-2 вследствие меньшей плотности сшивки. Значения рН воды в присутствии кПМО-1 выше на 15% по сравнению с кПМО-2, это явление указывает на то, что происходит более интенсивная ионизация структуры с молекулярными отпечатками, при синтезе которой использовался ЭГДМА в качестве сшивающего агента. Говоря иначе, происходит ионизация структуры за счет ассоциации протонов, образовавшихся при диссоциации молекул воды. Как раз этим присоединением и обусловлено снижение значений рН водной среды. Степень набухания синтезированных ПМО и контрольных образцов вследствие плотной сшивки совсем незначительно возрастает со временем. Причина этого – поглощение достаточно малых количеств воды, о чем свидетельствуют низкие значения степени набухания. Высокая плотность сшивки приводит к существенному улучшению физико-механических свойств, однако практически полностью теряется возможность изменять конформацию

макромолекул в процессе их ионизации. Как отмечалось выше, структура ПМО-2 и ее производные имеют более плотную сшивку, вследствие чего значения степени набухания в этом случае ниже по сравнению со структурой ПМО-1 и ее производными. Полимеры с молекулярными отпечатками обладают высокой механической прочностью благодаря высокой степени сшивки, при этом они слабо подвергаются набуханию, ионизации. Более низкие значения удельной электропроводности, рН и степени набухания структур ПМО с «шаблоном» при сравнении с контрольным образцом свидетельствуют о наличии полостей, комплементарных к «шаблону» (ион редкоземельного металла), примененному при их синтезе.

Эксперименты по определению исходных электрохимических, объемно-гравиметрических параметров синтезированных макромолекул и интерполимерных систем проводились при комнатной температуре. Изучение исходных параметров проводилось следующим образом: расчетное количество каждой макромолекулярной структуры (редкосшитые полимерные гидрогели; полифункциональные ионообменники; полимеры с молекулярными отпечатками) в специальной полипропиленовой капсуле в сухом виде помещалось в стеклянный стакан. В случае интерполимерных систем расчетное количество каждого компонента (гидрогели/ионообменники) в сухом виде помещалось в полипропиленовую капсулу, поры которой проницаемы для низкомолекулярных ионов, но непроницаемы для дисперсии макромолекул (поликислоты/катионообменники помещались в одну капсулу; полиоснования/анионообменники - в другую, таким образом и достигалось дистанционное взаимодействие). На протяжении 2 суток проводились измерения электрохимических свойств (удельная электропроводность, рН) водных растворов и массы образцов полимерных образцов. Измерение электропроводности и рН было проведено в отсутствие гидрогелей в водной среде.

1.1 Синтез редкосшитых функциональных полимерных гидрогелей кислотной и основной природы. Определение исходных электрохимических и конформационных параметров синтезированных полимеров в водной среде.

При направленном синтезе полимерных гидрогелей с желаемой степенью набухания важную роль играет чистота исходных реагентов. Часто на выход продукта и ход полимеризации огромное влияние оказывают примеси, присутствующие даже в малых количествах (от 0,1 до 10 мас. %). В мономерах обычно присутствуют следующие примеси: побочные продукты реакции, образовавшиеся при синтезе мономера; стабилизаторы; ингибиторы; продукты окисления и разложения; примеси, попавшие в мономер при хранении. Необходимо также отметить, что подавляющее большинство мономеров сохраняется в неизменном виде в течении достаточно короткого времени (около 2-3 суток) даже в атмосфере, в темноте, при низких температурах. Более длительное хранение мономеров предполагает их

стабилизацию. Перед самым синтезом целевых макромолекул функциональные мономеры подвергались очистке методом вакуумной перегонки.

Методом полимеризации в растворе синтезированы функциональные редкосшитые полимерные гидрогели полиакриловой кислоты (гПАК), полиметакриловой кислоты (гПМАК), поли-4-винилпиридина (гП4ВП), поли-2-метил-5-винилпиридина (гП2М5ВП). В дальнейшем синтезированные макромолекулы были подвергнуты тщательной очистке и последующей диспергации. Степень набухания синтезированных полимерных гидрогелей составляет: $\alpha(\text{гПАК})=32,85$ г/г; $\alpha(\text{гПМАК})=24,37$ г/г; $\alpha(\text{гП4ВП})=3,98$ г/г; $\alpha(\text{гП2М5ВП})=3,72$ г/г. Установлено, что в водной среде в присутствии редкосшитых полимерных гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП происходит их ионизация.

Взаимодействие индивидуальных полимерных гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП с водной средой приводит к изменению их электрохимических и объемно-гравиметрических свойств со временем.

В течение всего времени взаимодействия кислотных гидрогелей с водным раствором происходит увеличение значений электропроводности. Сильный рост электропроводности происходит в течение 6 часов с начала взаимодействия макромолекул с водным раствором. По истечении 24 часов электропроводность возрастает не так интенсивно. Полиакриловая кислота является слабой кислотой, вследствие этого степень диссоциации гидрогеля ПАК невысока. Значения удельной электропроводности в случае с гПМАК ниже, потому что в структуре полиметакриловой кислоты есть объемный метил-заместитель, который мешает разворачиванию макромолекулярного клубка. Увеличение электропроводности указывает на то, что в начальный момент времени карбоксилат анионы в растворе отсутствуют, однако, с течением времени их становится больше, при этом степень диссоциации карбоксильных групп приближается к пределу диссоциации. Учитывая небольшой рост удельной электропроводности в промежутке времени взаимодействия полимеров с водной средой от 24 до 48 часов, можно сделать вывод, что по прошествии 48 часов с начала эксперимента в водном растворе устанавливается электрохимическое равновесие. В случае с полиоснованиями (гП4ВП, гП2М5ВП) со временем также происходит возрастание значений удельной электропроводности. В данном случае происходит связывание протонов, образовавшихся в результате процесса диссоциации молекул воды, гетероатомами (атомы азота) винилпиридинов, что в конечном итоге приводит к их ионизации. Существенное увеличение происходит в течении 6 часов после начала взаимодействия полиоснования с водным раствором. Наличие объемного метильного заместителя затрудняет ионизацию гидрогеля П2М5ВП, в результате чего значения электропроводности ниже, чем в случае с гидрогелем П4ВП. В дальнейшем параметр возрастает незначительно вплоть до 48 часов. Это указывает на то, что достигнут электрохимический баланс в водном растворе.

Со временем наблюдается изменение рН воды во времени в присутствии индивидуальных полимерных гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП. Взаимодействие поликислот с водной средой происходит следующим образом: вначале происходит резкое увеличение концентрации протонов вследствие диссоциации функциональных карбоксильных групп (происходит образование карбоксилат анионов на межузловых звеньях полимерных цепей). Причем, резкий рост концентрации ионов водорода продолжается до 6 часов взаимодействия полимерного гидрогеля с водой. Дальнейшее взаимодействие приводит к снижению значений рН (выделение протонов), причем снижение происходит более медленно, чем в начале взаимодействия (снижается степень диссоциации функциональных карбоксильных групп). Незначительное снижение рН в промежутке от 24 до 48 часов позволяет сделать вывод о том, что по истечении 48 часов наступает электрохимическое равновесие. Взаимодействие полиоснований с водой приводит к уменьшению концентрации ионов водорода на протяжении всего времени контакта. В начальный момент времени протоны достаточно интенсивно связываются атомами азота (гетероатомы) в процессе ионизации полиоснования, о чем свидетельствует резкое снижение их концентрации. Затем, по прошествии 6 часов, степень их ассоциации уменьшается, о чем свидетельствует постепенный рост рН, несмотря на это происходит дальнейшая ионизация гетероатомов винилпиридина. Максимальных значений рН достигает по истечении 48 часов.

Набухание поликислот происходит следующим образом: наблюдается разворачивание макромолекулярного клубка вследствие отталкивания одноименно-заряженных карбоксилат анионов, образованных в результате диссоциации функциональных карбоксильных групп, находящихся на межузловых звеньях, причем существенное увеличение степени набухания гидрогелей ПАК и ПМАК происходит в течение 6 часов взаимодействия полимеров с водой. Дальнейшее набухание поликислот происходит менее интенсивно (особенно после 24 часов взаимодействия), что позволяет сделать вывод о достижении макромолекулой состояния равновесного набухания. Полиоснования (гП4ВП и гП2М5ВП) набухают очень медленно, причем наибольший рост (до 50%) набухания отмечается в течение 2 часов после начала контакта. В этот момент происходят конформационные изменения в структуре макромолекулы, в результате чего она разворачивается вследствие протонизации гетероатомов полиоснований, приводящей к разворачиванию макромолекулярного клубка. Дальнейший рост набухания продолжается вплоть до 24 часов, после чего возрастает совсем незначительно. В этом случае можно сделать вывод о том, что практически достигнут предел связывания протонов из раствора.

1.2 Синтез полифункциональных катионообменных и анионообменных смол. Определение исходных электрохимических и конформационных параметров синтезированных ионообменников в водной среде.

Современное развитие техники и интенсификация процессов производства во всех отраслях промышленности предъявляют все более высокие требования к синтетическим материалам: мономерам, олигомерам, полимерам и их композициям. Среди мономеров, используемых для синтеза макромолекул, особое место занимают эпоксидные соединения. Известно, что продукты их конденсации обладают повышенной термостабильностью, радиационной стойкостью и высокой сорбционной способностью по отношению к некоторым органическим и неорганическим соединениям. Эпоксидные соединения – простейшие мономеры циклического типа, их полимеры широко применяются в химико-фармацевтической, лакокрасочной промышленности, авиационной, автомобильной и космической технике, процессах гидрометаллургии для извлечения ионов различных металлов. Это обусловлено высокой реакционной способностью, доступностью и дешевизной эпоксидных соединений и продуктов, полученных на их основе. Полифункциональные ионообменные смолы представляют собой синтетические органические иониты, высокомолекулярные синтетические соединения с трехмерной гелевой и макропористой структурой, которые содержат функциональные группы кислотной или основной природы, способные к реакциям ионного обмена. Ионообменные смолы представляют собой твердые полимеры, нерастворимые, ограниченно набухающие в растворах электролитов и органических растворителях.

Синтезированы полифункциональные катионообменные смолы на основе глицидиловых производных анилина (кГА) и аминофенольного олигомера (ГАФ), а также анионообменные смолы на основе глицидиловых производных анилина (аГА), бензиламина (ГБА) и дибензиламина (ГДБА) методом поликонденсации. В дальнейшем синтезированные иониты были подвергнуты тщательной очистке от не прореагировавших частиц с последующим измельчением и просеиванием. Степень набухания синтезированных полифункциональных ионообменных смол составляет: $\alpha(\text{кГА})=1,3$ г/г; $\alpha(\text{ГАФ})=1,35$ г/г; $\alpha(\text{аГА})=1,0$ г/г; $\alpha(\text{ГБА})=1,0$ г/г; $\alpha(\text{ГДБА})=1,1$ г/г. Установлено, что в водной среде в присутствии полифункциональных катионо- и анионообменных смол происходит их ионизация, при которой на протяжении всего времени взаимодействия ионообменников с водной средой наблюдается увеличение значений удельной электропроводности, изменение рН воды и степени набухания макросетчатых ионитов. Необходимо отметить, что природа ионообменных смол (катионо- либо анионообменная) напрямую влияет на характер изменения рН. Вследствие диссоциации сульфогрупп, в случае катионообменных смол на основе кГА и ГАФ, значения рН уменьшаются, что может быть связано с выделением ионов водорода в процессе ионизации макромолекулярных структур. В случае анионообменных смол на основе аГА, ГБА и ГДБА наблюдается увеличение значений рН, что может быть связано со связыванием протонов, образующихся вследствие диссоциации молекул воды.

Глицидиловое производное анилина (аГА), представляющее собой низковязкую жидкость светло-желтого цвета с молекулярной массой 203

(криоскоп.), получали при мольном соотношении анилина, эпихлоргидина (ЭХГ) и гидроксида натрия (NaOH) 1:3:6 соответственно. Выход 97-98%.

Вычислено, % $C_{12}H_{15}NO_2$: С 70,2; Н 7,3; N 6,8; эпокс. групп 41,9.

Найдено, %: С 69,3; Н 7,3; N 6,8; эпокс. групп 37,1.

Глицидиловое производное бензиламина (ДГБА), представляющее собой низковязкую жидкость светло-желтого цвета с молекулярной массой 231 (криоскоп.), получали при мольном соотношении бензиламина, ЭХГ и гидроксида натрия 1:3:6 соответственно. Выход 97-98%.

Вычислено, % $C_{14}H_{19}NO_2$: С 73,2; Н 8,3; N 6,1; эпокс. групп 43,7.

Найдено, %: С 72,1; Н 8,2; N 6,0; эпокс. групп 42,5.

Процесс сульфирования проводился в лабораторном реакторе, объемом 250 мл, снабженный мешалкой и обратным холодильником. Сначала в реактор вводится оптимальные количества (40 гр.) модифицированный бензиламином фенолоформальдегидный олигомер и 120 гр 95%-ной серной кислоты. Реактор нагревается до полного растворения олигомера, после растворения олигомера реакционная масса охлаждается до комнатной температуры.

В охлажденную реакционную массу сразу вводится 30 мл 37%-ный водного раствора формальдегида (формалин). После этого реакционная масса переносится на специальную емкость и устанавливается на масляной бане при 110°C в течении 2 часов проводится процесс отверждения. После отверждения реакционная масса отмывается водой до получения прозрачной отмывочной воды, сушится и измельчается на частицы размером 1-2 мм. Сульфокатиониты на основе модифицированных бензиламином фенолоформальдегидных олигомеров, которые является продуктами черного цвета, нерастворимые в воде и углеводородах.

Определение содержания эпоксидных групп

В коническую колбу с шлифованной пробкой помещали навеску исследуемого вещества 0,2-0,3 г с точностью до 0,0002 г, приливали 20-25 мл ацетона для растворения пробы и пипеткой вливали 20 мл 0,2 н раствора HCl в насыщенном растворе NaCl (в мерной колбе емкостью 1 л 16 мл «хч» концентрированной HCl, ρ 1,19, растворяли в насыщенном растворе «хч» NaCl). Закрывали колбу, взбалтывали 2 ч, прибавляли 2 капли индикатора метилкрасного и титровали 0,1 н раствором NaOH до перехода окраски в желтый цвет. Количество эпоксидных групп варьирует от 27 до 35 % в зависимости от использования исходных соединений.

1.3 Создание интерполимерных систем на основе синтезированных гидрогелей и ионообменных структур. Определение исходных электрохимических и конформационных параметров созданных интерполимерных систем в водной среде для прогнозирования областей максимальной сорбции ионов тяжелых редкоземельных металлов.

Главной особенностью интерполимерных систем является отсутствие прямого контакта между полимерными структурами в растворе – происходит дистанционное взаимодействие макромолекул, сопровождающееся взаимной активацией. Взаимная активация приводит к тому, что на межузловых звеньях

обеих макромолекул образуются некомпенсированные одноименнозаряженные функциональные группы, которые, в свою очередь, отталкиваются друг от друга согласно законам электростатики и приводят к разворачиванию макромолекулярного клубка. Конечным результатом данных электростатических взаимодействий является существенное увеличение набухания макромолекул.

На основе синтезированных гидрогелей полиакриловой кислоты (гПАК), полиметакриловой кислоты (гПМАК), поли-4-винилпиридина (гП4ВП), поли-2-метил-5-винилпиридина (гП2М5ВП) созданы интерполимерные системы гПАК-гП4ВП, гПМАК-гП4ВП, гПАК-гП2М5ВП, гПМАК-гП2М5ВП. На основе синтезированных катионообменных смол на основе глицидиловых производных анилина (кГА) и аминофенольного олигомера (ГАФ), а также анионообменных смол на основе глицидиловых производных анилина (аГА), бензиламина (ГБА) и дибензиламина (ГДБА) созданы интерполимерные системы кГА-аГА, кГА-ГБА, кГА-ГДБА, ГАФ-аГА, ГАФ-ГБА, ГАФ-ГДБА. Дистанционное взаимодействие вышеуказанных функциональных полимерных структур в интерполимерных системах в конечном итоге приводит к их переходу в высокоионизованное состояние в результате их взаимной активации. Следствием этого являются существенные изменения электрохимических и конформационных свойств исходных компонентов в интерполимерных системах. На протяжении всего времени дистанционного взаимодействия при определенных соотношениях исходных компонентов наблюдаются области максимальной ионизации редкосшитых полимерных гидрогелей кислотной и основной природы. Следует отметить, что судить о высокой степени ионизации макромолекул в интерполимерных системах на основании только результатов по удельной электропроводности категорически нельзя. Высокие значения электропроводности могут указывать не на высокоионизованное состояние исходных полимерных структур, а на доминирование процесса диссоциации функциональных групп над процессом ассоциации протонов гетероатомами. Минимальная электропроводность в интерполимерных системах обусловлена связыванием отщепленного от карбоксильной группы протона гетероатомами. Таким образом, концентрация протонов определяет равновесие в двух процессах: скорости набухания, при которой в растворе выделяются протоны в результате диссоциации функциональных групп; скорости связывания протонов гетероатомами полиоснований. Установлено, что в интерполимерных системах (как на основе полимерных гидрогелей, так и на основе ионообменных смол) увеличение доли второго компонента приводит к существенному увеличению степени набухания первой макромолекулы.

1.4 Синтез полимеров с молекулярными отпечатками для селективного извлечения ионов тяжелых редкоземельных металлов. Определение исходных электрохимических и конформационных параметров синтезированных полимеров в водной среде.

Полимер с молекулярными отпечатками (ПМО) представляет собой полимер, который был обработан с использованием специальной техники молекулярного импринтинга, из-за чего появляются полости в полимерной матрице со сродством к выбранному «шаблону» молекулы. Этот процесс обычно включает в себя инициирование полимеризации мономеров в присутствии молекулы-шаблона, которая извлекается впоследствии, таким образом оставляя взаимодополняющие полости. Молекулярный импринтинг, по сути, является искусственным крошечным «замком» для конкретной молекулы, которая служит в качестве миниатюрного «ключа». Молекулярный импринтинг является достаточно эффективной методикой для включения специфического распознавания «шаблона» анализируемого объекта в полимеры. Молекулярные характеристики распознавания этих полимеров напрямую зависят от комплементарного размера, формы объектов связывания, сообщаемого полимерам молекулами «шаблона». В понятие комплементарности входит соответствие отпечатка «шаблону» как по размеру и форме, так и по наличию в отпечатке дополняющих функциональных групп, способных к взаимодействию с функциональными группами молекулы – «шаблона». В основе селективности ПМО лежит молекулярное распознавание.

Целевые ПМО были синтезированы методом суспензионной полимеризации. В качестве «шаблонов» были выбраны нитраты тяжелых редкоземельных элементов (гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций). В качестве функциональных мономеров были выбраны метакриловая кислота (МАК) и 4-винилпиридин (4ВП); сшивающий агент – этиленгликоль диметакрилат (ЭГДМА), диэтиленгликоль диметакрилат (ДЭГДМА); в качестве инициатора был применен азобисизобутиронитрил (АИБН); в качестве стабилизатора была использована гидроксипропилцеллюлоза (ГЭЦ); толуол был выбран в качестве порообразователя. В качестве среды для полимеризации была применена деионизованная вода. В дальнейшем полученные структуры ПМО-1 и ПМО-2 (при синтезе ПМО-1 применялся ЭГДМА; при синтезе ПМО-2 применялся ДЭГДМА) были подвергнуты измельчению и диспергированию, затем получившиеся частицы были тщательно промыты деионизованной водой и ацетоном для удаления примесей и остатков непрореагировавших мономеров. Получившиеся гранулы были подвергнуты вакуумной сушке на протяжении 24 часов. Для удаления «шаблона» была использована азотная кислота при перемешивании на протяжении 1 часа (цикл промывки был повторен не менее 40 раз). После чего ПМО были промыты деионизованной водой и подвергнуты сушке в вакууме на протяжении 24 часов. Для доказательства наличия селективности у структур ПМО-1 и ПМО-2 были также синтезированы контрольные образцы кПМО-1 и кПМО-2, отличающиеся только тем, что при их синтезе не добавляется «шаблон».

В присутствии вышеуказанных ПМО электропроводность воды возрастает со временем. Слабая ионизация макромолекул является результатом плотной сшивки в структурах ПМО-1 и ПМО-2. Необходимо отметить, что более

плотная сшивка получается в случае использования ДЭГДМА в качестве сшивающего агента – об этом свидетельствует тот факт, что электропроводность воды в присутствии структуры кПМО-2 ниже более чем на 25% по сравнению с кПМО-1. Подобная тенденция с более низкой степенью ионизации наблюдается и в случае со структурами ПМО-2(Gd), ПМО-2(Tb), ПМО-2(Dy), ПМО-2(Ho), ПМО-2(Er), ПМО-2(Tm), ПМО-2(Yb), ПМО-2(Lu) при сравнении значений электропроводности водной среды в присутствии структур ПМО-1(Gd), ПМО-1(Tb), ПМО-1(Dy), ПМО-1(Ho), ПМО-1(Er), ПМО-1(Tm), ПМО-1(Yb), ПМО-1(Lu). Рост удельной электропроводности воды связан как с ионизацией структур ПМО-1 и ПМО-2, так и с диссоциацией молекул воды на протоны и гидроксил ионы.

Полученные данные по концентрации ионов водорода (рН) в водной среде в присутствии макромолекулярных структур ПМО-1 и ПМО-2 подтверждают гипотезу о том, что в случае структур ПМО-1 (как и контрольного образца, так и полимеров с «шаблоном» металла) степень ионизации выше чем в случае со структурой ПМО-2 вследствие меньшей плотности сшивки. Значения рН воды в присутствии кПМО-1 выше на 15% по сравнению с кПМО-2, это явление указывает на то, что происходит более интенсивная ионизация структуры с молекулярными отпечатками, при синтезе которой использовался ЭГДМА в качестве сшивающего агента. Говоря иначе, происходит ионизация структуры за счет ассоциации протонов, образовавшихся при диссоциации молекул воды. Как раз этим присоединением и обусловлено снижение значений рН водной среды.

Степень набухания синтезированных ПМО и контрольных образцов вследствие плотной сшивки совсем незначительно возрастает со временем. Причина этого – поглощение достаточно малых количеств воды, о чем свидетельствуют низкие значения степени набухания. Высокая плотность сшивки приводит к существенному улучшению физико-механических свойств, однако практически полностью теряется возможность изменять конформацию макромолекул в процессе их ионизации. Как отмечалось выше, структура ПМО-2 и ее производные имеют более плотную сшивку, вследствие чего значения степени набухания в этом случае ниже по сравнению со структурой ПМО-1 и ее производными. Степень набухания синтезированных ПМО составляет: $\alpha(\text{кПМО-1})=0,71$ г/г; $\alpha(\text{ПМО-1(Gd)})=0,14$ г/г; $\alpha(\text{ПМО-1(Tb)})=0,13$ г/г; $\alpha(\text{ПМО-1(Dy)})=0,12$ г/г; $\alpha(\text{ПМО-1(Ho)})=0,11$ г/г; $\alpha(\text{ПМО-1(Er)})=0,10$ г/г; $\alpha(\text{ПМО-1(Tm)})=0,09$ г/г; $\alpha(\text{ПМО-1(Yb)})=0,08$ г/г; $\alpha(\text{ПМО-1(Lu)})=0,07$ г/г; $\alpha(\text{кПМО-1})=0,57$ г/г; $\alpha(\text{ПМО-2(Gd)})=0,11$ г/г; $\alpha(\text{ПМО-2(Tb)})=0,10$ г/г; $\alpha(\text{ПМО-2(Dy)})=0,09$ г/г; $\alpha(\text{ПМО-2(Ho)})=0,08$ г/г; $\alpha(\text{ПМО-2(Er)})=0,07$ г/г; $\alpha(\text{ПМО-2(Tm)})=0,06$ г/г; $\alpha(\text{ПМО-2(Yb)})=0,05$ г/г; $\alpha(\text{ПМО-2(Lu)})=0,04$ г/г.

Полученные результаты изучения электрохимических, объемно-гравиметрических параметров синтезированных ПМО указывают на то, что синтезированные структуры ПМО-1 и ПМО-2 действительно имеют полости, комплементарные к «шаблону» (ион редкоземельного металла), примененному при их синтезе. Об этом свидетельствуют более низкие

значения удельной электропроводности, рН и степени набухания структур ПМО с «шаблоном» при сравнении с контрольным образцом.

Исследовательская группа Проекта:

1. Кондауров Руслан Геннадьевич – Научный руководитель Проекта, доктор философии (PhD) (Индекс Хирша – 4; Researcher ID – В-2857-2015; ORCID ID – 0000-0001-5998-8453; Scopus Author ID – 57195694404);

2. Мельников Евгений Александрович – Ответственный исполнитель Проекта, доктор философии (PhD) (Индекс Хирша – 2; Researcher ID – ААК-9156-2021; ORCID ID – 0000-0001-6396-9079; Scopus Author ID – 56286002200);

3. Агибаева Лаура Эрлановна – Исполнитель Проекта, доктор философии (PhD) (Индекс Хирша – 3; Researcher ID – В-8817-2013; ORCID ID – 0000-0002-5058-5305; Scopus Author ID – 57205186113);

4. Полатхан Азиза Алмазханқызы – Исполнитель Проекта, PhD-докторант;

5. Улан Әсем Дарханқызы – Исполнитель Проекта, магистрант;

6. Азимханова Алтынжан Ержановна – Исполнитель Проекта, бакалавр;

7. Бердалы Аякоз Асанқызы – Исполнитель Проекта, студент;

8. Кубиева Дильназ Болатовна – Исполнитель Проекта, студент.