ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1699–1706

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 66.021.3

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И ДИНАМИКИ СОРБЦИИ ЦЕЛЕВОЙ МОЛЕКУЛЫ ГЛЮКОЗЫ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫМ ПОЛИМЕРОМ

© 2023 г. И. С. Гаркушина[a],*, А. С. Панюта[a]

[a]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Россия*

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

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.
После доработки 21.06.2023 г.
Принята к публикации 23.06.2023 г.

Исследовано влияние импринтирования полимерной матрицы на основе этиленгликоль диметакрилата на кинетику и динамику связывания целевой молекулы глюкозы. Установлен вклад акта адсорбции в кинетику сорбции целевого сорбтива молекулярно импринтированным полимером. Выявлено смешаннодиффузионное лимитирование массопереноса и совместная адсорбция молекул глюкозы при сорбции как импринтированными, так и неимпринтированными полимерными гранулами. Показано увеличение скорости связывания и доступности сорбционных центров импринтированного полимера, а также реализация регулярного режима фронтальной сорбции.

Ключевые слова: массоперенос, регулярный режим, молекулярный импринтинг, полимерные сорбенты, кинетика сорбции, динамика сорбции

DOI: 10.31857/S0044453723120117, **EDN:** YQKQZR

ВВЕДЕНИЕ

Метод молекулярного импринтинга позволяет создавать в полимерной матрице аффинные сорбционные центры комплементарные молекуле целевого сорбтива (темплата), моделируя структуру природных рецепторов, тем самым обеспечивая их биоспецифичность и высокую селективность [1–5]. Однако при исследовании молекулярно импринтированных полимерных сорбентов (МИП) в основном внимание уделяется методам синтеза, величинам сорбционных емкостей, значениям параметра селективности и импринтинг фактора [6–8]. В то же время важной составляющей сорбционного процесса является массоперенос молекул сорбтива, который зависит от многих факторов, таких как размер гранул, природа сорбционных центров, температура среды и т.д. Однако особенности массопереноса молекул сорбтива в МИП остаются малоизученными.

Одновременно знание закономерностей массопереноса и связывания молекул сорбтива внутри полимерной матрицы является основой для создания одноактного метода извлечения целевых молекул из многокомпонентных смесей. При этом решение проблемы масштабирования лабораторного динамического сорбционного процесса извлечения целевого объекта из многокомпонентной смеси заключается в определении условий осуществления регулярного режима сорбции целевого сорбтива. Поэтому также актуальной задачей является определение влияния импринтирования полимерной матрицы на регулярность режима сорбции.

Целью данного исследования являлось выявление влияния импринтирования молекулами глюкозы полимерной матрицы на основе этиленгликоль диметакрилата на кинетику и динамику связывания целевой молекулы.

В качестве молекулы целевого объекта была выбрана глюкоза, поскольку она является гидрофильным гидроксиальдегидом, способным к образованию водородных связей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Глицерин (97%, Вектон, Санкт-Петербург), этиленгликоль диметакрилат (ЭГДМА, 98%, Aldrich, Германия), динитрил-2-азобисизомасляной кислоты (ДАК, 99%, Реахим Санкт-Петербург), NaCl (99%, Реахим, Санкт-Петербург), глюкоза (99%, Вектон, Санкт-Петербург).

Таблица 1. Физико-химические свойства полимеров на основе ЭГДМА [9]

Сорбент	$K_{наб}$	$\rho_н$, г/см^3
КП	1.1	0.70
МИП	1.5	0.29

Синтез молекулярно импринтированных полимерных сорбентов

По ранее разработанной методике в ИВС РАН [9] были синтезированы полимерные сорбенты: МИП при введении в полимеризационную смесь глюкозы в количестве 4 мас. % (МИП) и контрольный неимпринтированный полимер (КП) – без введения молекул темплата. Синтез осуществлялся следующим образом: в трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механической мешалкой, был введен глицерин (100 мл), в котором для синтеза МИП была растворена глюкоза (4 г), далее был введен ЭГДМА в количестве 25 мас. % (31.5 г). Смесь барботировалась аргоном при постоянном перемешивании и температуре 70°С. В качестве инициатора использовался ДАК в количестве 0.5 мас. % (0.16 г) от количества мономера. После образования твердой фазы (~через 30 мин) полимеризационная смесь выдерживалась на водяной бане при постоянной температуре в течение 4–5 ч. Для удаления олигомеров и остаточных мономеров полученные полимеры были промыты несколько раз водой и этиловым спиртом. Вымывание остаточных мономеров ЭГДМА контролировали спектрофотометрически при $\lambda = 210$ нм. Экстракцию глюкозы из полимерной сетки осуществляли в аппарате Сокслета смесью вода–этанол (1 : 1), контроль осуществляли о-толуидиновым методом с учетом материального балланса. Затем полимер высушивали до постоянного веса. В результате были получены стекловидные сферические гранулы хорошо сшитые и устойчивые к изменению pH. Выход конечного продукта составил около 98%.

Используемый мономер способен к взаимодействию с молекулами глюкозы путем водородных и/или Ван-дер-Ваальсовых связей. Однако по отдельности эти межмолекулярные взаимодействия настолько слабы, что могут создать только очень слабое сродство полимера к молекулам темплата. В результате молекула глюкозы не будет прочно связываться полимерной матрицей. В совокупности же, при формировании импринтированной ячейки, данные силы способны создать более сильное сродство сорбционных центров, что может привести к улучшению сорбционных свойств МИПа.

Для исследования физико-химических и сорбционных свойств полимеров использовали фракцию с размером гранул 160–315 мкм.

Насыпную плотность $\rho_н$ сорбентов определяли весовым методом путем взвешивания на аналитических весах 1 см^3 сорбента. Данная величина включает в себя истинную плотность сорбентов, пустоты (пористость) и межчастичное пространство.

Коэффициент набухания $K_{наб}^{вода}$ сорбентов определяли как отношение между объемом набухшего в течение 24 ч в дистиллированной воде сорбента $V_{наб}$ (мл) к объему сухого сорбента $V_{сух}$ (мл). Физико-химические свойства исследуемых полимеров представлены в табл. 1.

Кинетика сорбции глюкозы

Кинетика сорбции глюкозы КП и МИП исследовалась на фракциях полимеров диаметром 80–100 мкм, 100–160 мкм и 160–315 мкм в статических условиях. С этой целью навески определенных фракций КП и МИП взвешивали на аналитических весах (50 мг) и помещали в стеклянные химические стаканы с физиологическим раствором до установления равновесного набухания. Затем вводили по 50 мл физиологического раствора глюкозы с начальной концентрацией 6 ммоль/л. В ходе эксперимента при непрерывном перемешивании через определенные промежутки времени отбирали пробы по 1 мл до достижения насыщения сорбента. Эксперимент проводился при комнатной температуре.

Концентрацию глюкозы в растворе определяли спектрофотометрическим методом по цветной реакции с пикриновой кислотой, протекающей с образованием пикраминовой кислоты в результате восстановления сахаром группы NO_2 до NH_2 [10]. Интенсивность образовавшейся окраски пропорциональна количеству определяемого сахара в испытуемом растворе препарата. Для количественного определения глюкозы по продукту реакции с пикриновой кислотой метод оптимизировали с использованием метода добавки. Для этого к испытуемым пробам и к раствору сравнения был добавлен раствор глюкозы с концентрацией 1 мг/мл в количестве 1 мл. Затем к каждой пробе (1 мл) добавили 1 мл 1% раствора пикриновой кислоты, 3 мл 20% раствора Na_2CO_3. Аналогично был приготовлен раствор сравнения: для этого вместо пробы использовали физиологический раствор. Все пробирки выдерживали 8 мин в кипящей водяной бане. После охлаждения до комнатной температуры измеряли оптическую плотность при длине волны 550 нм на спектрофотометре СФ-256 УВИ. Измерения проводили в кварцевых кюветах размером 10 мм × 10 мм. Калибровочная кривая сохраняла линейность до концентрации глюкозы 1 мг/мл.

Сорбционная емкость сорбентов (q_{eq}, ммоль/кг) была рассчитана согласно формуле:

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

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

Степень завершенности сорбционного процесса, т.е. заполнения сорбционных центров полимера, рассчитывалась согласно формуле:

$$F = q_t/q_{eq},$$

где q_t и q_{eq} – сорбционная емкость сорбента в момент времени t и при достижении равновесия соответственно.

Для анализа влияния импринтирования полимерной матрицы импринтинг факторы (*IF*), характеризующие количество импринт-сайтов, участвующих во взаимодействии с молекулами сорбата, были рассчитаны согласно следующему уравнению:

$$IF = q_{eq}^{MIP}/q_{eq}^{CP},$$

где q_{eq}^{MIP} и q_{eq}^{CP} равновесные емкости сорбции глюкозы на МИП и на КП, соответственно.

Анализ экспериментальных кинетических кривых сорбции глюкозы на исследуемых полимерах осуществлялся методом нелинейной регрессии посредством теоретических моделей кинетики связывания: диффузионной моделью Бойда [11], адсорбционными моделями псевдопервого (модель Лагегрена) [12, 13] и псевдовторого (модель Хо и Макей) [14] порядков, с помощью программы OriginProLab при использовании алгоритма Levenberg Marguardt.

При преобладании внутренней диффузии в массопереносе молекул сорбтива уравнение гомогенной модели Бойда имеет вид [11]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{1}{n^2}\exp(-\bar{D}n^2\pi^2 t/r_0^2),$$

где F – доля насыщения сорбента сорбтивом, являющаяся функцией параметра $\bar{D}t/r_0^2$; $\bar{D}$ – эффективный коэффициент диффузии, см^2/с; t – время, в течение которого достигается величина F; r_0 – средний радиус зерна сорбента, см; n – число слагаемых – целые числа 1,2,3...; отношение $B_{inter} = \bar{D}\pi^2/r_0^2$ – кинетический коэффициент.

В случае преобладания внутридиффузионного характера лимитирования кинетики сорбции целевой молекулы наблюдается линейная зависимость Bt от t. Если зависимость не является прямолинейной, то лимитирующей стадией скорости адсорбции будет пленочная (внешняя) диффузия. Величины Bt рассчитаны для любых степеней завершенности процесса F и определяются по соответствию экспериментальным значениям F [11].

В случае преобладания внешнедиффузионного характера лимитирования кинетики сорбции целевого компонента на сферических частицах выполняется следующая зависимость:

$$\ln(1 - F) = -\frac{3DC_{eq}}{r_0\delta q_t}t,$$

где D – коэффициент диффузии вещества через пленку жидкости толщиной δ, покрывающей гранулу сорбента; q_t – концентрация сорбата в сорбенте; отношение $B_{exter} = -3DC_0/(r\delta q_t)$ – кинетический коэффициент. Линейная зависимость $-\ln(1 - F) = f(t)$ свидетельствует в пользу пленочной (внешней) диффузии.

Оценку линейности зависимостей $-\ln(1 - F) = f(t)$ и $Bt = f(t)$ осуществляли путем линейной регрессии в программном обеспечении OriginProLab согласно коэффициентам корреляции (R^2) и суммам квадратов оценок ошибок (*RSS*). Коэффициент R^2 используется для анализа степени соответствия теоретической модели экспериментальным данным, его значение варьируется от 0 до 1 [13]. Если значения R^2 стремятся к единице, то теоретические модели наиболее соответствуют экспериментальным кривым. Для линейной регрессии при наибольшем соответствии экспериментальных значений теоретическим *RSS* близок к 0. Высокое значение *RSS* указывает на значительное несоответствие экспериментальных и теоретических данных. Следовательно наиболее подходящей моделью будет являться модель, при аппроксимации которой будет наблюдаться наименьшее значение *RSS*, а также значение R^2 будет стремиться к 1.

С целью исследования взаимодействия сорбат–сорбент кинетика сорбции глюкозы была исследована с помощью модели Лагегрена (модели псевдопервого порядка) [12, 13]. Уравнение Лагегрена описывает сорбцию из жидкой среды твердыми сорбентами, и может быть представлено в виде:

$$dq_t/dt = k_1(q_{eq} - q_t),$$

где k_1 – константа скорости псевдопервого порядка для кинетической модели (мин$^{-1}$). При интегрировании с граничными условиями от $t = 0$ до $t = t$ и $q_t = 0$ до $q_t = q_t$ уравнение принимает следующий вид:

$$\lg(q_{eq} - q_t) = \lg(q_{eq}) - \frac{k_1}{2.303}t.$$

Таблица 2. Равновесные сорбционные емкости и *IF* исследуемых сорбентов

Сорбент	Фракция, мкм	q_{eq}, ммоль/г	*IF*
КП	80–100	1.69 ± 0.03	–
	100–160	1.23 ± 0.03	–
	160–315	1.44 ± 0.03	–
МИП	80–100	5.27 ± 0.06	3.11 ± 0.07
	100–160	5.31 ± 0.06	4.32 ± 0.12
	160–315	5.27 ± 0.06	3.66 ± 0.09

Следовательно, по углу наклона (*Slope*) при линеаризации зон массопереноса кинетических кривых в координатах псевдопервого порядка можно определить константы скоростей связывания молекул глюкозы сорбционными центрами исследуемых полимеров. Линейность зависимостей также оценивали по значениям коэффициентов корреляции R^2, полученных при осуществлении линейной регрессии в программном обеспечении OriginProLab.

Модель Хо и Маккей [14] учитывает не только взаимодействия сорбат–сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия между молекулами сорбата и описывается уравнением:

$$dq_t/dt = k_2(q_{eq} - q_t)^2.$$

Линеаризованная форма уравнения имеет вид:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}},$$

где k_2 – константа скорости сорбции модели псевдовторого порядка (мин$^{-1}$); t – время (мин). Определение q_{eq} и k_2 осуществлялось графически с помощью линеаризованной формы уравнения в координатах $t/q_t - t$ по тангенсу угла наклона (*Slope*) и свободному члену (*Intersept*) линейной зависимости.

Кроме того, модель псевдовторого порядка позволяет определить начальную скорость сорбции (ммоль/(г мин)):

$$h = k_2 q_{eq}^2.$$

Динамика сорбции глюкозы

Динамику сорбции глюкозы изучали с использованием стеклянных колонок, заполненных сорбентами КП и МИП. Внутренний диаметр колонок – 1.2 см. Колонки набивали сорбентами в набухшем состоянии. Для набухания сорбенты КП и МИП были помещены в стеклянные стаканы, заполненные раствором 0.9% NaCl, до установления равновесия. Набухшими гранулами сорбентов заполняли стеклянные колонки (H = = 3 см), а затем промывали физиологическим раствором до равномерного распределения гранул в сорбционном слое. Эксперименты по исследованию сорбции целевого компонента в динамических условиях проводили с постоянной скоростью протекания подвижной фазы 0.2 мл/мин и концентрацией 15 ммоль/л. Для построения фронтальных динамических кривых пробы (2 мл) на выходе из колонок отбирали через равные интервалы времени. Концентрацию глюкозы в пробах определяли спектрофотометрическим методом (в соответствии с методикой определения глюкозы по цветной реакции с пикриновой кислотой).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние размера гранул КП и МИП на массоперенос молекул глюкозы

Исследование влияния размера гранул полимерных сорбентов на кинетику связывания глюкозы позволит выявить изменение массопереноса молекул глюкозы к специфичным сорбционным центрам импринтированного полимера по сравнению с его контрольным аналогом.

Кинетические кривые сорбции глюкозы на КП указывают на быстрое насыщение ~50% сорбционных центров (рис. 1а), что свидетельствует о их легкой доступности. При этом массоперенос молекул глюкозы к глубокорасположенным сорбционным центрам КП затруднен, т.к. на кривых присутствует плато (рис. 1а). Импринтирование полимерной матрицы привело к увеличению количества доступных сорбционных центров до ~80% вне зависимости от размера гранул, о чем также свидетельствует их быстрое насыщение (рис. 1б). При этом схожий характер кинетических кривых (рис. 1б) сорбции глюкозы МИП также свидетельствует о практически одинаковом массопереносе молекул глюкозы и распределении сорбционных центров в толще гранул вне зависимости от их размера. Следовательно, импринтирование полимерной матрицы приводит к улучшению доступности сорбционных центров и массопереноса молекул целевого сорбтива к ним.

Влияние импринтирования полимерной матрицы на связывание целевого объекта традиционно оценивается по импринтинг фактору (*IF*). Наибольшим *IF* обладала фракция МИП 100–160 мкм (табл. 2), что указывает на большее количество импринтированных сорбционных центров в матрице по сравнению с гранулами других размеров. Однако значения сорбционных емкостей различных фракций МИП были равны. Отсутствие корреляции между этими взаимосвязанными величинами обусловлено вкладом значений сорбционных емкостей КП, используемых при расчете.

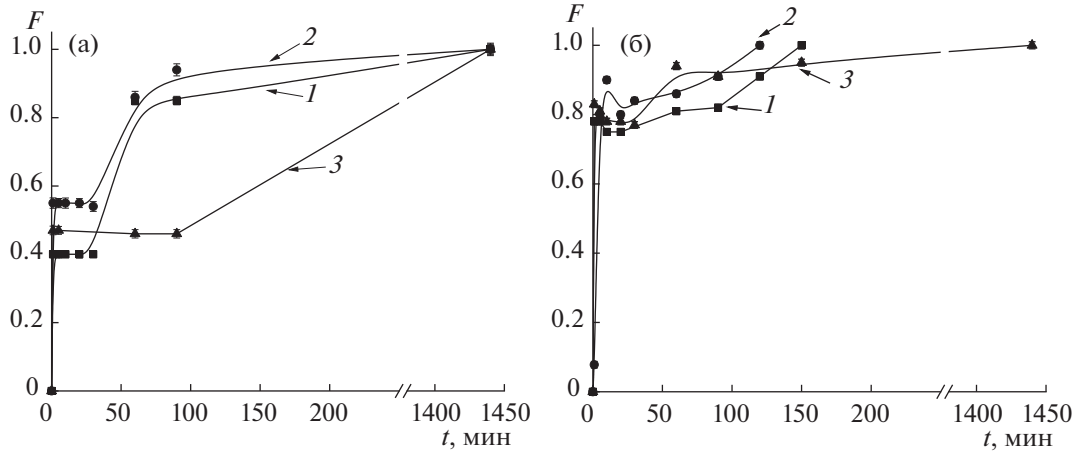

Рис. 1. Кинетические кривые сорбции глюкозы аффинными сорбентами: а – КП, б – МИП; *1* – фракция с размером гранул 80–100 мкм, *2* – фракция с размером гранул 100–160 мкм, *3* – фракция с размером гранул 160–315 мкм.

Следует учесть, что при синтезе МИП и КП используется одинаковое количество мономера, т.е. на формирование импринтированной ячейки сетчатого полимера затрачивается часть мономера, которая в КП способна взаимодействовать с молекулами целевого объекта при повторном встраивании и вносить свой вклад в сорбционную емкость. Следовательно, модификация полимерной матрицы в результате самоорганизации мономера вокруг молекулы темплата приводит не только к формированию новых импринтированных сорбционных центров МИП, но и к снижению количества неспецифичных сорбционных центров. Следовательно сорбционная емкость КП, внося больший вклад в расчет параметра *IF*, искажает оценку количества импринт-сайтов в МИП. Поэтому параметр *IF* может быть использован только как очень приближенная, а не абсолютная характеристика импринтированного полимера.

Таким образом, импринтирование полимерной матрицы способствует увеличению сорбционных емкостей МИП по сравнению с КП и улучшению доступности сорбционных центров и массопереноса целевого сорбтива к ним вне зависимости от размера гранул полимера, а параметр *IF* может быть использован только как очень приближенная характеристика сорбционной системы и не несет смысла как физическая характеристика полимера.

Влияние импринтирования полимерной матрицы на лимитирование диффузии молекул глюкозы

Лимитирование кинетики сорбционного процесса определяется наиболее длительной стадией диффузии молекул сорбтива к сорбционным центрам и транспортными процессами межфазного переноса. Определить лимитирующую стадию диффузионного массопереноса позволяет анализ экспериментальных кинетических данных на соответствие линеаризованным формам уравнения диффузионной модели Бойда. Оценка линейности кинетических кривых в координатах для внешне- ($-\ln(1 - F) = f(t)$) и внутридиффузионного ($Bt = f(t)$) массопереноса осуществлялась с помощью коэффициента корреляции (R^2) (табл. 3). Для всех фракций КП R^2 были достаточно высокими для обеих зависимостей, что свидетельствует о смешаннодиффузионном лимитировании кинетики сорбции. При этом с ростом размера гранул сорбента вклады внешней и внутренней диффузии в массоперенос молекул глюкозы увеличивались. Однако для средней фракции 100–160 мкм вклад внутренней диффузии превалировал.

Величины R^2 линеаризации кинетических кривых обеих зависимостей для МИП были значительно ниже по сравнению с R^2 для КП и для гранул с размером 80–100 мкм и 100–160 мкм составляли менее 0.5 (табл. 3). Такие величины R^2 указывают на отсутствие линейности у обеих зависимостей и, соответственно, отсутствие диффузионного лимитирования кинетики связывания глюкозы МИП. Это может быть обусловлено вкладом дополнительного не диффузионного, а адсорбционного процесса. При этом вклады внутренней и внешней диффузии были практически одинаковыми и зависели от размера гранул, что также свидетельствует о смешанной диффузии глюкозы к сорбционным центрам.

Таким образом, установлен смешаннодиффузионный характер лимитирования кинетики сорбции глюкозы КП и наличие дополнительного не диффузионного процесса в кинетике связывания глюкозы МИП.

С целью выявления влияния акта адсорбции на кинетику связывания глюкозы импринтиро-

Таблица 3. Значения коэффициентов корреляции R^2 линеаризации диффузионной модели Бойда для КП и МИП

Зависимость	Фракция, мкм	КП		МИП	
		R^2	*RSS*	R^2	*RSS*
$Bt = f(t)$	80–100	0.7963	0.3	0.4433	0.4
	100–160	0.9706	0.3	0.2509	1.3
	160–315	0.9329	3×10^{-5}	0.7355	0.7
$-\ln(1 - F) = f(t)$	80–100	0.8043	0.5	0.4355	0.5
	100–160	0.8909	0.4	0.2141	2.3
	160–315	0.9524	1×10^{-5}	0.7157	0.7

Таблица 4. Параметры сорбции глюкозы исследуемыми сорбентами, определенные путем линеаризации кинетических кривых в координатах псевдовторого порядка

Сорбент	КП			МИП		
Фракция, мкм	80–100	100–160	160–315	80–100	100–160	160–315
R^2	0.9990	0.9997	0.9928	0.9995	0.9879	0.9999
Intercept	10.9 ± 3.5	8.3 ± 2.6	31.4 ± 18.5	1.5 ± 0.6	1.2 ± 0.5	0.9 ± 0.2
Slope	0.58 ± 0.01	0.81 ± 0.01	0.68 ± 0.03	0.19 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.19 ± 0.01
q_{eq}, ммоль/г	1.72 ± 0.01	1.24 ± 0.01	1.48 ± 0.04	5.29 ± 0.02	5.38 ± 0.13	5.29 ± 0.02
k_2, мин$^{-1}$	0.03 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.01
h, г/(ммоль мин)	0.09 ± 0.02	0.12 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.67 ± 0.15	0.84 ± 0.21	1.12 ± 0.14

ванным полимером и его неимпринтированным аналогом были исследованы экспериментальные кинетические зависимости сорбции на соответствие моделям псевдопервого и псевдовторого порядков. Экспериментальные данные кинетики сорбции глюкозы как КП, так и МИП не удовлетворяли модели Лагегрена, так как не наблюдалось линейности в ее координатах. Поскольку модель Лагегрена справедлива только для взаимодействий сорбат–сорбент и не учитывает взаимодействия между молекулами сорбата, то можно предположить совместную адсорбцию молекул глюкозы как на КП, так и на МИП. Для проверки данной гипотезы была осуществлена аппроксимация экспериментальных данных в координатах модели Хо и МакКей, учитывающей также взаимодействия между молекулами адсорбата (табл. 4). Высокие значения R^2 указывают на удовлетворение экспериментальных данных сорбции глюкозы КП и МИП данной модели. Одновременно, расчетные величины q_{eq} совпадают с экспериментальными. Следовательно, кинетика связывания глюкозы КП и МИП осуществляется путем совместной адсорбции. При этом значения константы скорости модели псевдовторого порядка (k_2) и начальной скорости сорбции (h) глюкозы увеличиваются с ростом размера гранул МИП (табл. 4), в то время как для КП не наблюдалось однозначной зависимости. Одновременно величины h, определенные для МИП, значительно превышают значения для КП. Следовательно, сорбционные центры, сформированные методом нековалентного молекулярного импринтинга в полимерной матрице поли(ЭГДМА), способствуют увеличению скоростей сорбции глюкозы по сравнению с контрольным аналогом.

Таким образом, установлен вклад в кинетику сорбции глюкозы МИП самого акта адсорбции. Кроме того, сорбционные центры, сформированные методом нековалентного молекулярного импринтинга в полимерной матрице поли(ЭГДМА), способствуют увеличению скоростей сорбции глюкозы по сравнению с контрольным аналогом. При этом связывание глюкозы и КП, и МИП осуществляется путем совместной адсорбции, а вклады внешней и внутренней диффузии в массоперенос молекул к сорбционным центрам обоих полимеров практически равны.

Динамика сорбции глюкозы

С целью оценки влияния импринтирования полимерной матрицы поли(ЭГДМА) на протекание фронтальной сорбции было исследовано связывание глюкозы КП и МИП в динамическом режиме (рис. 2). Характер фронтальных кривых сорбции глюкозы исследуемыми полимерами резко отличается: для КП характерен плавный подъем кривой с первых минут проведения эксперимента, свидетельствующий о проскоке целе-

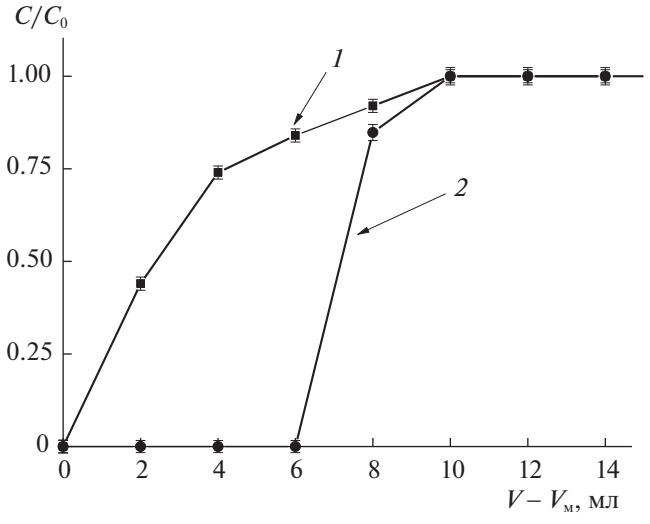

Рис. 2. Фронтальные кривые сорбции глюкозы: *1* – КП, *2* – МИП.

вого вещества, в то время как для МИП показано начальное плато на фронтальной кривой, свидетельствующее о 100% извлечении целевого компонента и указывающее на реализацию регулярного режима сорбции в данных условиях. При этом динамическая сорбционная емкость МИП значительно превосходит сорбционную емкость КП (табл. 5). Параметр *IF*, рассчитываемый как соотношение динамических сорбционных емкостей МИП и КП, с учетом того, что динамические сорбционные емкости существенно зависят от условий осуществления сорбции (таких как скорость подвижной фазы, температура окружающей среды, ионная сила раствора и т.д.), будет указывать только на то во сколько раз сорбционная емкость МИП больше сорбционной емкости КП в конкретных условиях сорбции. Значение величины *IF* в данном случае существенно превышает 1 (табл. 5), что свидетельствует об увеличении способности к связыванию глюкозы полимерной матрицы поли(ЭГДМА) в результате ее импринтирования по сравнению с неимпринтированным аналогом.

Следовательно, для динамики сорбции глюкозы на МИП характерен параллельный перенос концентрационного фронта, который определяют как регулярный режим сорбции. Динамические процессы, протекающие на КП, характеризуются сильным размыванием фронта что приводит к нерегулярному режиму сорбции.

Таблица 5. Динамические сорбционные емкости и *IF* исследуемых сорбентов

Сорбент	$q_{дин}$, мкмоль/г	*IF*
КП	22.99 ± 0.01	–
МИП	134.84 ± 0.03	5.866 ± 0.001

Таким образом, показано, что импринтирование полимерной матрицы поли(ЭГДМА) приводит к увеличению связывания глюкозы и реализации регулярного режима сорбции целевого компонента в динамических условиях по сравнению с неимпринтированным аналогом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования влияния импринтирования молекулами глюкозы полимерной матрицы поли(ЭГДМА) на кинетику и динамику связывания целевой молекулы установлено, что создание комплементарных молекуле целевого объекта сорбционных центров способствует увеличению сорбционных емкостей импринтированного полимера как в условиях ограниченного объема подвижной фазы (кинетика сорбции), так и в условиях постоянно обновляемого раствора (динамика сорбции). Кроме того, в результате импринтирования улучшается доступность сорбционных центров матрицы поли(ЭГДМА) и увеличивается скорость связывания молекул глюкозы, при этом массоперенос практически не зависит от размера гранул. Одновременно, показано смешанодиффузионное лимитирование массопереноса целевого сорбтива к сорбционным центрам как КП, так и МИП и связывание молекул глюкозы путем совместной адсорбции, а также впервые выявлен вклад самого акта адсорбции в массоперенос глюкозы к импринтированным сорбционным центрам. Кроме того, показано, что импринтирование полимерной матрицы поли(ЭГДМА) приводит к реализации регулярного режима сорбции глюкозы в динамических условиях в отличие от неимпринтированного аналога, динамика сорбции на котором характеризуется сильным размыванием фронта, что приводит к неравновесному режиму. Данные закономерности могут быть использованы для разработки методов выделения, разделения, очистки и концентрирования целевого компонента при использовании молекулярно импринтированных полимерных сорбентов.

Также показано, что вклад величины сорбции целевого сорбтива неимпринтированным аналогом при расчете параметра *IF* приводит к искажению оценки импринтирования полимерной матрицы поли(ЭГДМА) и данный параметр может быть использован только как очень приближенная характеристика сорбционной системы, а не физическая характеристика полимера, свидетельствующая о том во сколько раз сорбционная емкость МИП больше сорбционной емкости КП в конкретных условиях сорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wulff G., Sarhan A.* // Angew. Chem. Int. Ed. in English. 1972. V. 11. I. 4. P. 341. https://doi.org/10.1002/anie.197203341.
2. *Wulff G., Grobe-Einsler R., Vesper W., Sarhan A.* // Die Makromol. Chemie. 1977. V. 178. I. 10 P. 2817. https://doi.org/10.1002/macp.1977.021781005
3. *Arshady R., Mosbach K.* // Die Makromol. Chemie. 1981. V. 182. I. 2. P. 687. https://doi.org/10.1002/macp.1981.021820240
4. *Asadi E., Abdouss M., Leblanc R.M. et al.* // Polymer. 2016. V. 97. P. 226. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.05.031
5. *Mayes A.G., Whitcombe M.J.* Synthetic strategies for the generation of molecularly imprinted organic polymers // Adv. Drug Deliv. Rev. 2005. V. 57. I. 12. P. 1742. https://doi.org/10.1016/J.ADDR.2005.07.011
6. *Podjava A., Šilaks A.* // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. V. 44. I. 3–4. P. 181. https://doi.org/10.1080/10826076.2021.1874980
7. *Aguilar J.F.F., Miranda J.M., Rodriguez J.A. et al.* // J. Polym. Res. 2020. V. 27. I. 7. Art. 176. https://doi.org/10.1007/s10965-020-02139-9
8. *Madikizela L.M., Nomngongo P.N., Pakade V.E.* // J. Pharm. Biomed. Anal. 2022. V. 208. P. 114447. https://doi.org/10.1016/J.JPBA.2021.114447
9. *Захарова М.А., Полякова И.В., Грошикова А.Р. и др.* // НТВ СПбГПУ. Физико-математические науки. 2011. Т. 4. № 3. С. 127.
10. *Willaman J.J., Davison F.R.* // J. Agric. Res. 1924. V. 28. I. 5. P. 479.
11. *Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. I. 11. P. 2836. https://doi.org/10.1021/ja01203a066
12. *Lagergren S.* Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe // undefined. Springer-Verlag, 1907. V. 2. № 1. P. 15.
13. *Jasper E.E., Ajibola V.O., Onwuka J.C.* // Appl. Water Sci. 2020. V. 10. I. 6. P. 1. https://doi.org/10.1007/s13201-020-01218-y
14. *Ho Y.S., McKay G.* // Process Biochem. 1999. V. 34. I. 5. P. 451.