

УДК 67.02;678-405;66.02

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ МИКРОПОРИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ 3D-ОБЪЕКТОВ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ФОРМЫ

© 2020 г. Ю. А. Сацкая¹, С. А. Сотник¹, Д. А. Лагошняк¹, С. В. Колотилов¹, *

¹Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина

*e-mail: svk001@mail.ru

Поступила в редакцию 09.10.2019 г.

После доработки 18.11.2019 г.

Принята к публикации 26.11.2019 г.

Предложен состав композиции на основе микропористых координационных полимеров, затвердевающий вследствие испарения жидкой фазы либо полимеризации компонентов под действием УФ-облучения, использование которого позволяет получать объекты произвольной конфигурации. Показана принципиальная возможность применения полученных 3D-объектов как стационарных фаз для разделения красителей ряда аминов методом жидкостной хроматографии.

Ключевые слова: пористые координационные полимеры, затвердевающая композиция, 3D-объекты, хроматография

DOI: 10.31857/S0132344X20050060

Разработка и совершенствование метода 3D-печати привело, к “революционным” изменениям представлений о создании изделий в самых разных областях деятельности человека – деталей сложных механизмов, зданий, элементов микроэлектронных устройств, медицинских имплантантов и др. [1–4]. Изделия, традиционно получаемые с использованием специального сложного оборудования, могут быть напечатаны, в прямом смысле этого слова, с помощью универсального 3D-принтера [5, 6].

3D-печатью называют действие или процесс создания физического объекта по его цифровой 3D-модели, что обычно осуществляется путем последовательного нанесения тонких слоев материала [7]. Метод 3D-печати можно использовать в ручных устройствах, например недавно создана так называемая “3D-ручка”, названная “3Doodler” [8]. Преимущества 3D-печати заключаются в возможности автоматизированного создания изделия любой конфигурации. Размер изделия определяется характеристиками принтера, а размер наименьшего элемента изделия определяется как характеристиками принтера, так и характеристиками печатающего материала – “чернил”, которые далее в статье будут называться “рабочим материалом” (например, размером частиц в композитном рабочем материале [2, 9]). Свойства полученного изделия, в частности прочность [10], электропроводность [11], способность к люминесценции [12], желаемые пьезоэлектрические

характеристики [3] и т.п., задаются составом и свойствами рабочего материала. При этом могут создаваться изделия, состоящие из различных функциональных элементов, например капсулы, содержимое и оболочка которых “печатаются” из разных рабочих материалов [13]. Например, метод 3D-печати был успешно использован для создания химических реакторов [14, 15], для изготовления активных элементов сенсоров [16], а также сорбентов при разделении газовых смесей [17]. Данный метод можно рассматривать как перспективный подход в создании носителей для колоночной хроматографии [18].

Как отмечалось выше, для формирования сложных конструкций, состоящих из различных функциональных элементов (например, непрозрачного корпуса, прозрачных окон, пористой проницаемой мембраны и др.) необходимы разные рабочие материалы. Помимо желаемых функциональных характеристик, такие материалы должны соответствовать ряду требований – обладать достаточно высокой текучестью для самой возможности печати, способностью сохранять форму до затвердевания (при охлаждении, испарении растворителя, протекании химической реакции или внешнем физическом воздействии, например облучении), желаемой однородностью и устойчивостью к расслаиванию, затвердеванию с предсказуемой деформацией (усадкой) и с сохранением однородности (без растрескивания).

Целью настоящего исследования является разработка композиций, содержащих пористые координационные полимеры (ПКП), которые затвердевают с предсказуемой деформацией и их можно в дальнейшем использовать для формирования объемных объектов произвольной конфигурации – перспективных стационарных фаз для жидкостной хроматографии. Необходимость разработки таких композиций обусловлена потребностью в материале для формирования микропористых компонентов сложных устройств и приборов, целиком производимых методом 3D-печати. В качестве примера можно рассмотреть изготовление фильтра. При широком выборе материалов для изготовления корпуса (различные типы пластмассы, металлы), ряд материалов, из которых можно сформировать пористые мембраны, весьма ограничен.

В настоящее время предложено несколько подходов к формированию материалов, содержащих ПКП, с использованием метода 3D-печати. Частицы ПКП могут быть сформированы на предварительно напечатанной сетке из органического полимера [19] или на нановолокнах, представляющих основной компонент “чернил” для 3D-печати [20]. В состав композиции, используемой для 3D-печати, также можно включать заранее синтезированные частицы ПКП [21–24]. В этой статье реализован последний подход – использование готовых частиц ПКП в качестве компонентов затвердевающей композиции. Работа является продолжением исследований, опубликованных нами ранее [25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента использовали следующие вещества: диметилформамид (DMF), *l*-молочная кислота, 1,4-бензолдикарбоновая кислота, $K_4[Fe(CN)_6]$, нитрат цинка, сульфат цинка, тетраэтоксисилан, метилоранж, родамин 6Ж, фуксин, метанол, 2-бутанол (квалификации “х.ч.”), дистиллированная вода. Крахмал и карбоксиметилцеллюлоза содержали 95% основного вещества, а β -циклодекстрин – 99% основного вещества (остальное – другие олигосахариды и полисахариды); использовали желатин быстрорастворимый с содержанием белка 87.2%. ПКП $[Zn_2(Bdc)(l-Lac)(DMF)_n \cdot DMF]_n$ (I), где $Bdc^{2-} = 1,4$ -бензолдикарбоксилат, $l-Lac^{2-} = l$ -лактат) и $\{K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\}_n$ (II) синтезировали по известным методикам [26, 27]. Размер кристаллов I и II (по данным оптической микроскопии) ~20–100 мкм. Композиции наносили на стеклянные пластинки, которые для очистки поверхности перед экспериментами выдерживали в азотной кислоте и промывали водой.

Анализ на C, H, N выполняли на анализаторе Carlo Erba 1106. Фазовую чистоту I и II подтверждали с использованием порошкового дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_{α} , $\lambda = 0.154$ нм). Ряд образцов облучали светом УФ-лампы ПРК-2 мощностью 375 Вт в спектральном диапазоне 300–400 нм.

Эксперименты без дополнительных связующих проводили с пастами, состоящими из 1.0 г I и II или 10 мл воды или 10 мл 2-бутанола. Для приготовления рабочих материалов с добавками связующих веществ использовали пасту, содержащую 1.0 г I или II в 5 мл воды, перемешивали с 5 мл водного раствора карбоксиметилцеллюлозы ($c = 0.1\%$) или тетраэтоксисилана ($c = 1\%$), или крахмала ($c = 1\%$). Рабочий материал с β -циклодекстрином получали путем перемешивания 0.75 г I или II, 0.25 г β -циклодекстрина и 5 мл воды с последующим смешиванием с 5 мл водного раствора крахмала ($c = 1\%$). В случае рабочего материала, содержащего желатин, перемешивали 1.0 г II и 5 мл воды, после чего полученную суспензию смешивали с 5 мл 1%-ного раствора желатина в воде. После нанесения рабочих материалов на стекло образцы сушили на воздухе. В ряде экспериментов стекло с нанесенными композициями, содержащими II, связующее вещество (крахмал, желатин или β -циклодекстрин) и воду облучали УФ-светом в течение 6 ч (расстояние от УФ лампы – 1 м). При хроматографировании красителей (фуксин, метилоранж, родамин 6Ж) в качестве элюента использовали метанол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для создания рабочих материалов выбраны микропористые координационные полимеры I, в кристаллической решетке которого присутствуют поры диаметром ~5 Å [26], и II, размер пор в котором составляет ~4 × 5 Å [27]. Отметим, что выбор ПКП в рамках настоящей работы не имеет принципиального значения, и с высокой вероятностью можно предположить, что использование других пористых веществ как компонентов рабочих материалов (силикагели, алюмосиликаты, угли и др.) приведет к аналогичным результатам.

Нанесение исследуемых рабочих материалов на стекло проводили с помощью шприца диаметром сопла 2.5 мм, моделирующего действие экструдера 3D-принтера. Расход рабочего материала при однослойном нанесении составлял 0.2 мл/мм, толщина образующегося слоя до высыхания – 2 мм, после высыхания – от 1 до 2 мм. Отверждение рабочего материала достигается благодаря испарению жидкой фазы (аналогично описанным композициям на основе графена для 3D-печати [9], гелю бензолтрикарбоксилата меди(II) HKUST-1 [23]). Помимо этого, полученный образец может быть дополнительно отвержден путем облучения УФ-све-

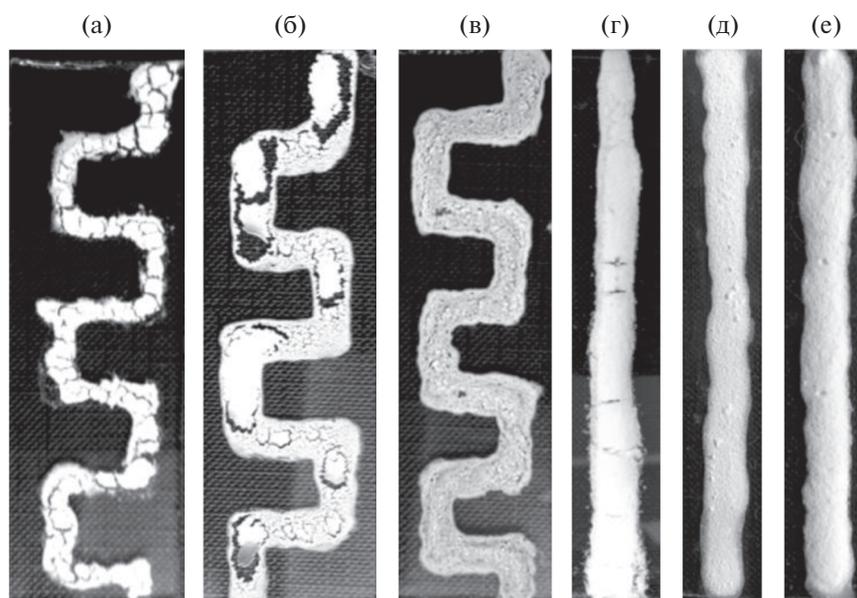


Рис. 1. Слои, полученные путем однократного нанесения на стекло композиций, состоящих из I и воды (а), 2-бутанола (б), карбоксиметилцеллюлозы и воды (в), тетраэтоксисилана и воды (г), крахмала и воды (д), β -циклодекстрина, крахмала и воды (е).

том. Преимущество отверждения при высыхании жидкой фазы в темноте заключается в возможности использования широкого ряда ПКП, в том числе соединений, разрушающихся под действием УФ-излучения. С другой стороны, облучение рабочего материала УФ-излучением придает ему более высокую прочность и устойчивость к действию жидкостей благодаря необратимой фотоиндуцированной межмолекулярной сшивке полимерных компонентов связующего (например, полисахаридов или желатина).

В качестве компонента, обеспечивающего текучесть рабочего материала, была использована вода и 2-бутанол (в случае материалов, подверженных УФ-облучению, использована только вода). Было найдено, что суспензии (пасты) состава I–вода и I–бутанол (или, соответственно, II–вода, II–бутанол) растрескиваются при высыхании (рис. 1а, 1б), в отличие от описанного ранее геля НКУСТ-1, который не содержит связующего и затвердевает с сохранением формы при испарении жидкого компонента [23]. Для формирования более устойчивых материалов исследовали добавки тетраэтоксисилана, карбоксиметилцеллюлозы, желатина и крахмала к указанным выше пастам (см. Экспериментальную часть). Выбор этих веществ основывался на предположении о том, что частицы ПКП можно скреплять продуктами гидролиза тетраэтоксисилана (гидратированным SiO_2), полисахаридными молекулами (крахмал или карбоксиметилцеллюлоза) или белковыми молекулами желатина, в частности коллагеном.

Использование карбоксиметилцеллюлозы и тетраэтоксисилана не привело к ожидаемому результату – при высыхании слой растрескивался (рис. 1в, 1г). В случае крахмала и желатина удалось получить визуально однородные образцы (рис. 1д). Растрескивание материала при высыхании обусловлено его существенным уплотнением при испарении растворителя. Функция крахмала и желатина, по-видимому, заключается в “склеивании” частиц ПКП – удержании их после испарения воды в тех же положениях, которые они занимали в гидратированной композиции. В отличие от настоящей работы использование метилцеллюлозы как одного из компонентов “чернил” для 3D-печати композиции, содержащей ПКП, также позволило достичь формирования изделий, затвердевающих без деформации [22]. Можно предположить, что фиксация частиц ПКП в определенных положениях при затвердевании композиции, отчасти достигается благодаря образованию водородных связей между полимерными молекулами крахмала [28] или белковыми молекулами из состава желатина, адсорбированными на поверхности микрочастиц ПКП. Однако слой, сформированный с использованием крахмала, оказался неустойчивым к действию метанола – при попытке хроматографии красителя (фуксина) образец утрачивал механическую прочность и осыпался. Устойчивый к действию метанола образец удалось сформировать при использовании четырехкомпонентного рабочего материала, состоящего из ПКП (I или II), β -циклодекстрина, крахмала и воды (рис. 1е) с массовым соотношением циклодекстрина : крах-

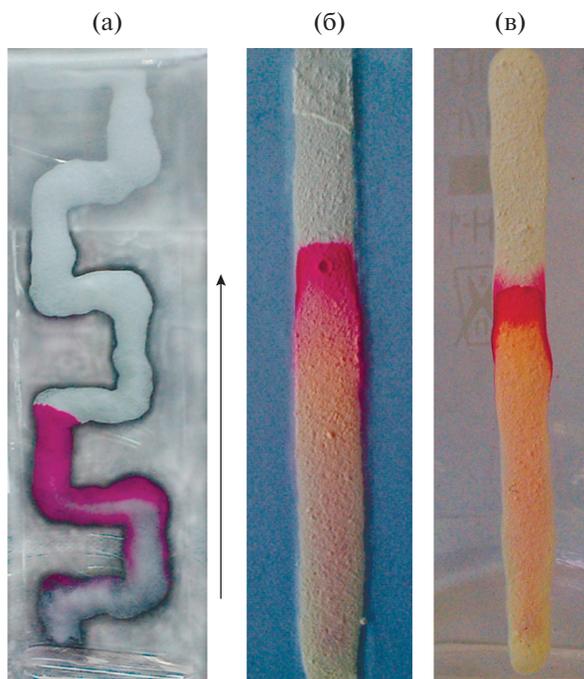


Рис. 2. Результаты хроматографии фуксина на образце, полученном при затвердевании рабочего материала из I, β -циклодекстрина, крахмала и воды (а), родамина бЖ на образце, полученном при затвердевании и УФ-облучении рабочего материала на основе II, содержащего крахмал (б) и желатин (в). Стрелкой указано направление движения элюента, в эксперименте пластинка располагалась вертикально.

мал = 5 : 1 или при использовании пасты II и водного раствора желатина. Сформированные таким образом образцы не разрушаются, сохраняют форму при элюировании метанолом красителей ряда аминов – фуксина, родамина Ж или метилоранжа (рис. 2). Последовательное нанесение слоев рабочего материала на основе ПКП (I или II), β -циклодекстрина, крахмала позволяет наращивать толщину пористого материала (рис. 3) и получать объекты произвольной формы, например фрагмент трубки (рис. 4). Возможность хроматографического разделения красителей на полученных композициях, содержащих частицы ПКП и связующее вещество, согласуется с результатами [24], в которой показано, что даже в составе композиции с сополимером 2-феноксиэтилакрилата и полиэтиленгликольдиакрилата частицы НКUST-1 остаются доступными для адсорбатов.

Несмотря на возможность хроматографии красителя при элюировании метанолом на полученных образцах, в месте их непосредственного контакта с жидким метанолом образцы постепенно разрушаются. С целью повышения стабильности затвердевших композиций к действию элюента была исследована возможность отверждения композиций, содержащих II, под действием УФ-облучения.

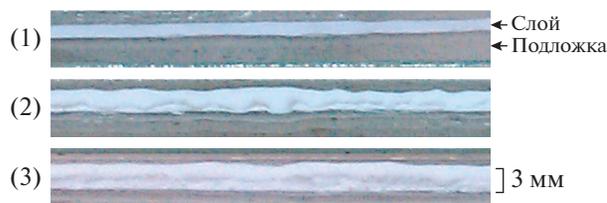


Рис. 3. Демонстрация наращивания толщины образца при последовательном нанесении нескольких слоев рабочего материала, состоящего из II, β -циклодекстрина, крахмала и воды (число в скобках соответствует количеству слоев).

Выбор II обусловлен ожидаемой более высокой устойчивостью неорганического ПКП к УФ-облучению по сравнению с соединением I, содержащим органические лиганды. Найдено, что облучение затвердевших вследствие испарения воды композиций, содержащих крахмал и желатин, приводит к повышению их устойчивости к действию элюента, что проявлялось в отсутствии видимых деформаций при сохранении способности выступать носителем для хроматографии (рис. 2б, 2в). В отличие от композиций, затвердевающих только благодаря испарению воды, в процессе элюирования красителя метанолом на образцах после УФ-облучения отсутствовали какие-либо визуальные признаки их разрушения, в том числе в случае объектов сложной формы (например, трубки, рис. 4). В то же время облучение композиций, содержащих β -циклодекстрина, приводило к полному разрушению образца, что проявлялось в его растрескивании, нарушении целостности и отделении от стеклянной подложки. Добавка желатина к композиции, содержавшей β -циклодекстрина, не предотвратила разрушение образца и после УФ-облучения.

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность получения затвердевающих с предсказуемой деформацией композиций, содержащих микропористые координационные полимеры, которые можно рассматривать как прототипы пористых объектов, пригодных для формирования с использованием технологий 3D-печати. Установлено, что рабочий материал, содержащий ПКП и полисахариды (β -циклодекстрина и крахмал) или желатин, практически не деформируется при затвердевании и последующем действии метанола. Облучение композиций, содержащих крахмал или желатин, УФ-светом приводит к повышению их устойчивости к набуханию в метаноле.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

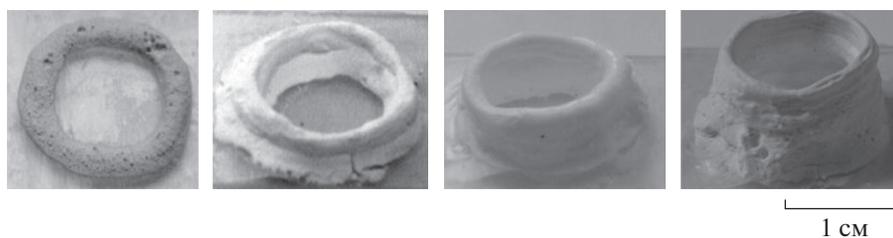


Рис. 4. Демонстрация наращивания толщины образца при последовательном нанесении нескольких слоев рабочего материала, состоящего из П и желатина с последующим УФ-облучением.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю признательность академику НАН Украины В.Д. Походенко за инициирование данной работы и постоянный интерес к ней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hong S., Sycks D., Chan H.F. et al. // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. P. 4035.
- Rutz A.L., Hyland K.E., Jakus A.E. et al. // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. P. 1607.
- Kim K., Zhu W., Qu X. et al. // *ACS Nano.* 2014. V. 8. P. 9799.
- Jungst T., Smolan W., Schacht K. et al. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 3. P. 1496.
- Lin D., Nian Q., Deng B. et al. // *ACS Nano.* 2014. V. 8. P. 9710.
- Gross B.C., Erkal J.L., Lockwood S.Y. et al. // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. P. 3240.
- 3D printing. http://www.oxforddictionaries.com/definition/american_english/3D-printing.
- Parkinson H.J. 3Doodler 2.0 printing pen makes drawing in air a reality // *The Guardian*. January 6, 2015.
- Kim J., Chang W.S., Kim D. et al. // *Adv Mater.* 2015. V. 27. P. 157.
- Compton B.G., Lewis J.A. // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 5930.
- Muth J.T., Vogt D.M., Truby R.L. et al. // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 6307.
- Kong Y.L., Tamargo I.A., Kim H. et al. // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 7017.
- Gupta M.K., Meng F., Johnson B.N. et al. // *Nano Lett.* 2015. V. 15. P. 5321.
- Kitson P.J., Marshall R.J., Long D. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 12723.
- Symes M.D., Kitson P.J., Yan J. et al. // *Nature Chem.* 2012. V. 4. P. 349.
- Wu T., Gray E., Chen B. // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 6200.
- Thakkar H., Lawson S., Rowan A. et al. // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 348. P. 109.
- Kalsoom U., Nesterenko P.N., Paull B. // *Trends Anal. Chem.* 2018. V. 105. P. 492.
- Wang Z., Wang J., Li M. et al. // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. № 5939.
- Sultan S., Abdelhamid H.N., Zou X., Mathew A.P. // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 29. P. 1805372.
- Young A., Guillet-Nicolas R., Marshall E. et al. // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 2190.
- Lefevre J., Claessens B., Mullens S. et al. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. V. 2. P. 4991.
- Lim G., Wu Y., Shah B. et al. // *ACS Materials Lett.* 2019. V. 1. P. 147.
- Haveli O., Tan J.M.R., Lee P.S., Magdassi S. // *Adv. Sustainable Syst.* 2018. V. 2. P. 1700150.
- Сотник С. А., Колотилов С.В., Сацкая Ю.А. и др. Патент Украины № 107235 // *Бюл.* 2016. № 10. С. 11.
- Dybtssev D.N., Nuzhdin A.L., Chun H. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 916.
- Cartraud P., Cointot A., Renaud A. // *Faraday Trans. 1.* 1981. V. 77. P. 1561.
- Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites: Chemistry, Processing, and Applications / Eds Ahmed J., Tiwari B.K., Imam S.H., Rao M.A. Boca-Raton—London—New York: CRC Press, 2012.