



УКРАЇНА

(19) UA (11) 66153 (13) U

(51) МПК (2011.01)

B01D 15/08 (2006.01)

B01D 71/40 (2006.01)

C07C 39/00

C08F 24/00

C08L 33/00

C08L 75/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ МЕМБРАНИ ДЛЯ АДСОРБУВАННЯ СПОЛУК ФЕНОЛІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

1

2

(21) u201106908

(22) 01.06.2011

(24) 26.12.2011

(46) 26.12.2011, Бюл.№ 24, 2011 р.

(72) СЕРГЕЄВА ТЕТЯНА АНАТОЛІВНА, БРОВКО ОЛЕКСАНДР ОЛЕКСАНДРОВИЧ, ГОРБАЧ ЛАРИСА АНАТОЛІВНА, СТЕПАНЕНКО ЛЮДМИЛА ВАСИЛІВНА, ЛУЦИК ОЛЕНА ДМИТРІВНА, СЕРГЕЄВА ЛЮДМИЛА МИХАЙЛІВНА, ЕЛЬСЬКА ГАННА ВАЛЕНТИНІВНА

(73) ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК НАН УКРАЇНИ, ІНСТИТУТ МОЛЕКУЛЯРНОЇ БІОЛОГІЇ І ГЕНЕТИКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(57) Спосіб одержання полімерної мембрани для адсорбування сполук фенолів у водних розчинах

шляхом приготування суміші зшивача три(етилєнєлїєоль)-дїметакрїлату, пластїфікатор-а олієоуретанакрїлату, матриці, функціонального мономер-а, додавання до неї пороутворювача поліетїленєлїєолью ММ20000, ініціатора полімерїзації, розчинника дїметїлформамїду і подальшої полімерїзації одержаної суміші, який відрїзняється тим, що беруть як матрицю о-гїдроксїфенол або його похідні, як функціональний мономер - етіловий ефір уроканової кислоти, як ініціатор полімерїзації - азобїсізобутіронїтрїл, додають каталїзатор - сіль  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і проводять полімерїзацію реакційної суміші за температури 80 °C протягом 12 годїн.

Корисна модель належить до способів одержання полімерних мембран на основі ненасичених кислот та їх похідних і призначених для селективної адсорбції речовин і застосування в аналітичній хїмїї і біохїмїї, в установах по екологічному монїторингу, в медицині та їн.

Відомі способи одержання за принципом молекулярного їмпрїнтіну полімерних мембран, селективних до різних токсїнїв. Для цього готують мономерну сумїш, основними компонентами якої є акрїлатні сполуки і функціональний мономер-метакрїлова кислота [1] або діетїламіноетїлметакрїлат [2]. До сумїші додають також матрицю (сполуку, яку адсорбують із розчину) - токсини атразин [1] або афлатоксин [2]. Потїм сумїш полімерїзують. Одержані полімерні мембрани селективно адсорбують із розчинїв тїльки вищевказані токсини: Але вони не адсорбують сполуки

орто-гїдроксїфенолу (о-ГФ) із їх водних розчинїв та не можуть бути застосовані для їх визначення.

Найбїльш близьким до заявлюваного є спосїб одержання полімерної мембрани для адсорбування і визначення фенолу, який здїйснюють за принципом молекулярного їмпрїнтіну, згїдно з яким готують сумїш пластїфікатора олієоуретанакрїлату. (ОУА) і зшивача три(етїленєлїєоль) дїметакрїлату (ТЭДМ), до неї додають пороутворювач поліетїленєлїєоль ММ20000 (ПЕГ), ініціатор полімерїзації кеталь, розчинник дїметїлформамїд (ДМФ), матрицю-фенол і функціональний мономер (ФМ) - речовину, вибрану із групи: ітаканова кислота, 2-акрїламїдо-2-метїл-1-пропансульфонова кислота, метакрїлова кислота, акрїламїд. Після розчинення всїх компонентїв сумїші її полімерїзують, формуючи мембрану у вигляді плївки [3].

(13) U

(11) 66153

(19) UA

Полімерна мембрана за цим способом переважно адсорбує сполуки фенолу, що містять один гідроксил в бензольному кільці. Але вона практично не адсорбує сполуки фенолу, які містять ОН-групи в орто-положенні до фенольного гідроксилу, а саме, о-гідроксифенол (катехол) та його похідні, напр., 2,3-дигідроксифенол (пірогалол) та ін.

Задачею запропонованої корисної моделі є розробка способу одержання полімерної мембрани за принципом молекулярного імпринтингу, який дозволяє адсорбувати о-гідроксифеноли із водних розчинів та визначати їх вміст.

Поставлена задача вирішується тим, що за способом одержання полімерної мембрани шляхом приготування суміші зшивача три(етилєнглїколь)-диметакрилату, пластифікатора олігоуретанакрилату, матриці, функціонального мономера, додавання до неї пороутворювача полієтиленглїколю ММ20000, ініціатора полімеризації, розчинника диметилформаміду і подальшої полімеризації одержаної суміші, який відрізняється тим, що беруть як матрицю о-гідроксифенол або його похідні, як функціональний мономер - етиловий ефір уроканової кислоти (ЕУК), як ініціатор полімеризації - азобісїзобутиронїтрил (АБН), додають каталізатор - сіль  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і проводять полімеризацію реакційної суміші за температури  $80^\circ\text{C}$  протягом 12 годин.

Спосіб здійснюють за принципом молекулярного імпринтингу.

Суть корисної моделі підтверджується прикладами способу одержання і застосування створеної полімерної мембрани і наведеними в таблиці даними по визначенню концентрацій о-гідроксифенолів у водних розчинах.

Приклад 1 способу одержання полімерної мембрани для адсорбування о-гідроксифенолу

Готували суміш вагою 1,2012 г ТЕДМ і ОУА із співвідношенням (85:15) % ваг. відповідно. До неї додавали 0,0069 г о-ГФ, 0,0619 г ЕУК, 0,1895 г ПЕГ

і 1,25 г ДМФ і всю суміш ретельно перемішували. Потім до суміші додавали 0,1068 г АБН і 0,134 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і всю масу витримували за температури  $60^\circ\text{C}$  до повного розплавлення-ПЕГ. Полімеризацію проводили за температури  $80^\circ\text{C}$  протягом 12 годин у герметичних скляних формах, попередньо оброблених стандартним антиадгезивом. Одержану полімерну плівку піддавали екстракції в апараті Сокслета в етанолі протягом 8 год. для видалення з неї матриці (о-ГФ),  $\text{CuCl}_2$  і залишків незаполімеризованих компонентів. Далі плівку відмивали в ДМФ та водою. Перед оцінкою каталітичних властивостей плівок їх висушували за температури  $(45-50)^\circ\text{C}$  до сталої ваги.

Приклади 2-5 реалізації способу наведені в таблиці.

Визначення о-гідроксифенолів у водних розчинах за допомогою полімерної мембрани згідно з запропонованим способом.

Полімерна мембрана є основою селективного елемента портативного сенсорного пристрою для експрес-визначення о-гідроксифенолів у водних розчинах. Принцип кількісного визначення о-ГФ в даному приладі заснований на здатності полімерної мембрани до каталітичного окислення адсорбованого о-ГФ з виділенням кисню, зміна концентрації якого реєструється приладом.

Концентрацію кисню вимірювали за допомогою універсального киснеміру та кисневого електроду MERA-ELWRO 5221 та 5972, відповідно, який працює за принципом гальванічного елемента із срібним катодом і цинковим анодом. Розчинений в зразку кисень відновлюється на катоді, а на аноді одночасно окислюється цинк. Інтенсивність струму, що виникає в гальванічному елементі, прямо пропорційна парціальному тиску кисню, розчиненому в досліджуваному зразку. В приладі фіксується цей сигнал напруги (сенсорний відгук), величина якого має прямий графічний зв'язок з концентрацією о-ГФ в розчині.

Таблиця

Визначення концентрації о-гідроксифенолів за допомогою полімерної мембрани, одержаної запропонованим способом з використанням портативного сенсорного пристрою

№ прикладів	Склад полімерної мембрани згідно з заявлюваним способом						Співвідношення Матриця: ФМ, вагов.	Концентрація о-гідроксифенолів в розчині, мМ	
	ТЕДМ + ОУА, г	Матриця, г	ФМ ЕУК, г	ПЕГ + ДМФ, г	Ініціатор полімеризації АБН, г	Каталізатор $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , г		Максимальна	Мінімальна
1	1,2012	О-ГФ, 0,0069	0,0619	0,1895+1,2500	0,1068	0,134	1,00:8,97	5,00±0,08	0,063
2к	1,2012	0,0069	0,0486	0,1895+1,2500	0,1068	0,134	1,00:7,05	2,34±0,06	0,098
3к	1,2012	0,0069	0,0750	0,1895+1,2500	0,1068	0,134	1,00:10,83	Плівка кришиться	
4	1,2012	2,3-дигідроксифенол, 0,0069	0,0619	0,1895+1,2500	0,1068	0,134	1,00:8,97	5,07±0,05	0,072
За прототипом									
5	0,3447	Фенол, 0,020	Ітаконова кислота або інші 0,0553	0,460	Кеталь, 0,002	-	1:2 (молі)	Прилад не фіксує наявність о-гідроксифенолів в розчині	

\* В розчин введено 5,00 мМ визначуваної сполуки о-гідроксифенолів

Як видно із таблиці, спосіб що заявляється, дозволяє адсорбувати і визначати сполуки о-гідроксифенолу із водних розчинів (приклад 1,2,4). Але повнота визначення концентрації о-ГФ суттєво зменшується при зменшенні вмісту ФМ в складі мембрани (приклад 2к). При збільшенні вмісту ФМ порівняно з прикладами 1 і 4 спостерігається втрата механічної міцності мембрани в результаті утворення жорсткої сітки при полімеризації і підвищення її крихкості.

Використання в портативній сенсорній системі полімерної мембрани за способом по прототипу демонструє відсутність сенсорного відгуку на присутність о-ГФ, який було попередньо введено у водний розчин. Це свідчить про відсутність адсорбції о-ГФ і його похідних мембраною за прототи-

пом, а також неможливість визначати ці сполуки в умовах способу, що заявляється.

Джерела інформації:

1. T.A. Sergeyeva, S.A. Piletsky, E.V. Piletska et al.-In situ formation of porous molecularly imprinted polymer membranes // *Macromolecules*.-2003.V.36. P. 7352-7357.

2. Сергеева Т.А., Пілецька О.В., Бровко О.О. та ін.- Афлатоксин-селективні молекулярно-імпринтовані полімерні мембрани на основі акрилатполіуретанових напів-ВПС // *Укр.біохім.ж.*-2007. Т. 79. № 5. С. 109-115.

3. Горбач Л.А., Слінченко О.А., Бровко О.О. та ін.- Спосіб одержання полімерної мембрани для визначення токсинів у водних розчинах // Пат.Укр.на кор. мод. № 46912, 11.01.2010. – прототип.