

**О СТРУКТУРНОЙ ЖЕСТКОСТИ
КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ БИОСОРБ-Т**

**Л. К. Шатаева, Н. Н. Кузнецова, К. М. Рожецкая,
Х. Г. Мармур, Ю. С. Надежин, Г. В. Самсонов**

Ранее было сообщение [1] о синтезе карбоксильных катионитов (предназначенных для избирательной сорбции белков) сополимеризацией метакриловой кислоты (МАК) и гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазина (ГТА). В предыдущей статье было показано, что при определенных режимах сополимеризации получены высоконабухающие в воде иониты с повышенной жесткостью сеток, характеризующиеся незначительным изменением

Таблица 1
Характеристики карбоксильных катионитов по данным МР

Образец, №	Растворитель	R_{\min} , Å	R_{\max} , Å	S/v , m^2/cm^3
1	Вода	57	136	127,0
2	5%-ная CH_3COOH в воде	38	119	230,0
3	50%-ный ДМФ в воде	24	140	3,0

объема набухшего в воде ионита при переходе из H-формы в смешанную H+Na-форму.

В данной работе для изучения структуры полученных в различных условиях карбоксильных катионитов были использованы методы малогоуглового рентгеновского рассеяния (МР) и ртутной порометрии.

Из данных МР по методу Гинье [2] были оценены максимальные R_{\max} и минимальные R_{\min} радиусы инерции гетерогенных участков набухших ионитов, а также рассчитаны площади поверхности рассеивающей фазы по методу Порода [3]. В табл. 1 приведены результаты, полученные для катионитов, синтезированных в различных условиях [4].

Для изучения распределения пор методом ртутной порометрии были выбраны образец 2 (табл. 2), коммерческий макропористый катионит КУ-23 и макропористый карбоксильный катионит МК-30 (синтезированный в Институте макромолекулярной химии ЧСАН в группе доктора И. Чоупека). Измерения были выполнены на ртутном порометре высокого давления (фирма «Carlo Erba», модель AG/65). Начальное давление составляло 0,02 атм, максимальное давление — ~1000 атм. При расчете угол смачивания ртути принимали 140°.

Из рис. 1, а видно, что катиониты 2 и МК-30 имеют бимодальное распределение внутренних пор по размерам.

На рис. 1, б представлено распределение поверхности пор изученных сорбентов по данным ртутной порометрии, приходящейся на область микропор (70–600 Å). Таким образом, двумя независимыми методами найдено, что карбоксильные катиониты с жесткими сетками, спитыми ГТА, имеют развитую внутреннюю поверхность в сухом и в набухшем состоянии ~100 m^2/ml .

Нами предлагается способ расчета, который, по нашему представлению, дает возможность приблизительно оценить распределение пор по размерам из результатов МР набухших образцов. Способ имеет то преимущество, что не требует трудоемких коллимационных пересчетов на ЭВМ. Полученные результаты проверены теоретическим расчетом и сравнением с независимыми данными ртутной порометрии. Расчет распределения по-

верхности пор по размерам проводили по формуле

$$\Delta S_{R_i} = S_{\text{общ}} \frac{\Delta I_{R_i}}{\sum \Delta I_{R_i}}, \quad (1)$$

где $S_{\text{общ}}$ — общая поверхность раздела рассеивающей фазы в набухшем состоянии, рассчитанная по методу Порода; ΔI_{R_i} — интенсивность рассеяния пор радиуса R_i . Радиусы инерции пор R_i рассчитывали по уравнению Гинье для участка кривой между каждыми двумя точками (интервал — 1 мин.). При этом влияние пор других размеров на рассеяние в данном интервале не учитывали.

На рис. 2 представлена зависимость ΔS_{R_i} от радиуса пор R , полученная по предложенному методу. Из полученного распределения были опре-

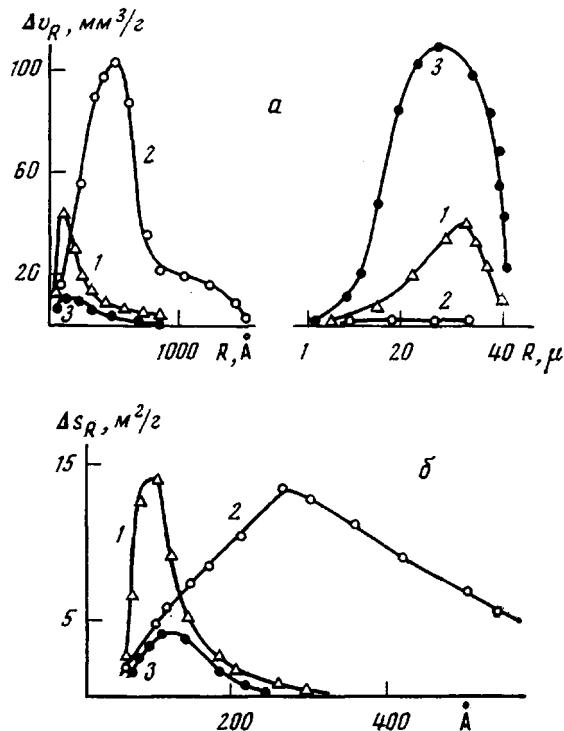


Рис. 1. Удельный объем пор (а) и распределение микропор (б) по данным ртутной порометрии для образцов 2 (1), КУ-23 (2) и МК-30 (3)

делены значения N_{R_i} (количество пор с радиусом R_i). Существует традиционный в малоугловом рассеянии метод сравнения экспериментальных и теоретических результатов угловой зависимости интенсивности рассеяния по формуле

$$I_\varphi = I_0 \sum_R N_{R_i} \exp(-K\varphi^2 R_i^2), \quad (2)$$

где φ — угол рассеяния, N_R — число частиц с радиусом R_i , определенное по данным рис. 2, I_0 — интенсивность рассеяния, соответствующая $\varphi=0$.

На рис. 3 представлена расчетная и экспериментальная угловая зависимость интенсивности рассеяния. Расхождение в малых углах объясняется близостью к первичному рентгеновскому пучку. Видно, что для углов рассеяния $>5'$ совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей удовлетворительное.

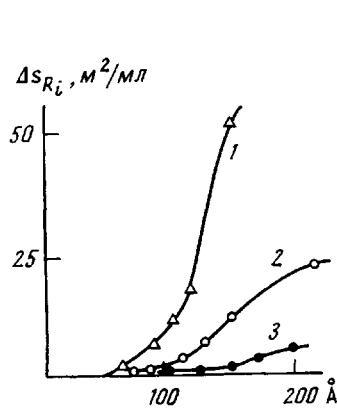


Рис. 2. Распределение поверхности микропор, рассчитанное по уравнению (1) из данных малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов 2 (1), КУ-23 (2) и МК-30 (3)

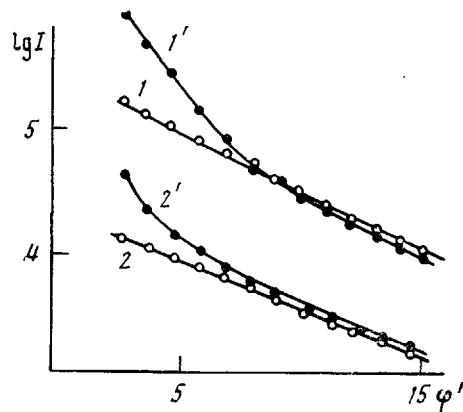


Рис. 3. Расчетная (1, 2) и экспериментальная (1', 2') угловые зависимости интенсивности рентгеновского рассеяния для образцов КУ-23 (1, 1') и 2 (2, 2') (для расчетной зависимости отложены значения $\lg I_\varphi - \lg I_0$)

Сравнивая рис. 1 и 2, видим, что формы распределения микропор по размерам, полученные по данным МР и ртутной порометрии, подобны. Поры размером выше 200 Å не могут быть обнаружены малоугловым рассеянием при данной коллимации, поэтому зависимость на рис. 2 представляет собой только половину распределения (от 200 Å и меньше). Для ртутной порометрии существует нижний предел измерения радиусов пор 75 Å, что определяется максимальным давлением ртутного порометра. Для полученных этими двумя методами распределений рассчитаны среднее \bar{R} значение радиуса пор и дисперсия распределения σ [5]. В табл. 2 представлены результаты расчета \bar{R} и дисперсии распределений σ , полученных непосредственно из ртутной порометрии и из малоуглового рассеяния по предложенному в данной работе методу.

Таблица 2
Характеристики распределения пор пористых катионитов

Образцы	Метод измерения параметров (Å)			
	ртутная порометрия *		МР **	
	\bar{R}	σ	\bar{R}	σ
МК-30	97	29	155	35
КУ-23	119	48	165	38
2	100	27	133	24

* Сухой сорбент; ** набухший сорбент.

Сравнение представленных в табл. 2 характеристик распределения пор, полученных из двух независимых методов, показывает, что различие в средних размерах пор \bar{R} можно объяснить набуханием исследуемых образцов. Таким образом, предложенный нами расчет распределения пор набухшего сорбента, по данным малоуглового рентгеновского рассеяния, оказывается объективным.

Это методическое исследование было предпринято с конкретной целью — охарактеризовать микрогетерогенность сорбента 2, оказавшегося весьма эффективным для избирательной сорбции белков.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Кузнецова, К. М. Генендер, Г. В. Самсонов, А. А. Селезнева, Г. А. Бабенко, Т. А. Козлова, О. А. Виттолс, А. А. Штрауса, Авт. свид. 322332, 1971.
2. A. Guinier, G. Fournet, Small-angle scattering of X-rays, N. Y., 1955, p. 156.
3. O. Kratky, Progr. Biophys. Molec. Biol., 13, 105, 1963.
4. Ю. С. Надежин, Л. К. Шатаева, Н. Н. Кузнецова, А. В. Сидорович, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., A17, 448, 1975.
5. В. Ю. Урбах, Математическая статистика, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 42.
6. Сб. Новейшие методы исследования полимеров, «Мир», 1966, стр. 197.

УДК 541(183.12+64):543.422

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ СОЛЕВЫХ ГРУПП В ИОНОМЕРАХ

Е. Д. Андреева, В. Н. Никитин, Ю. М. Бояричук

Термином иономеры обычно обозначают системы, полимерные цепи которых включают небольшое (обычно не более 10 мол. %) количество ионогенных групп [1]. Для объяснения особенностей механических свойств иономеров и их морфологии обычно исходят из особенностей поведения ионных групп, связанных с их способностью к агрегации в нейтральных полимерных средах. Однако данные о строении таких агрегатов отсутствуют. В связи с этим особого внимания заслуживает метод ИК-спектроскопии, позволяющий получить подобные данные.

В данной работе исследовали поглощение ИК-полос солевыми группами в иономерных системах. В отличие от других исследований [1–3] мы изучили иономеры, которые не содержали остаточных кислотных групп и различных примесей, сольватирующих катионы, для чего использовали специальную методику нейтрализации кислотных групп.

В данной работе представлены результаты исследования полностью нейтрализованных сополимеров метакриловой кислоты (МАК) и бутадиена (БД). Эти сополимеры являются хорошим примером систем, в которых солевые группы включены в нейтральные углеводородные цепи.

Как было установлено, в спектре таких сополимеров полосы ν_{as} асимметричных и ν_s симметричных валентных колебаний COO^- -иона имеют сложный контур. Из рис. 1, а видно, что в области поглощения $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ наблюдаются две полосы с частотами 1550 и 1565 cm^{-1} . Относительная интенсивность этих полос зависит от содержания МАК в исходном сополимере таким образом, что с увеличением содержания МАК относительная интенсивность полосы 1565 cm^{-1} уменьшается. В тех случаях, когда концентрация солевых групп достаточно велика и удается наблюдать поглощение $\nu_s(\text{COO}^-)$, в спектре появляются две полосы с частотами 1410 и 1370 cm^{-1} . Присутствие в спектре иономеров двойных полос как $\nu_s(\text{COO}^-)$, так и $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ -колебаний указывает на существование в иономерах, по крайней мере, двух типов агрегатов солевых групп. Это подтверждают данные, полученные при изучении температурной зависимости контура полос $\nu_{as}(\text{COO}^-)$. Из рис. 1, б видно, что при нагревании пленки иономера до 130° контур полосы 1550 cm^{-1} меняется без изменения ее интегральной интенсивности. При этом параметры полосы 1565 cm^{-1} не меняются. Это позволяет считать, что полоса 1565 cm^{-1} относится к поглощению COO^- -ионов, включенных в такие агрегаты солевых групп, строение которых в данном интервале температур не меняется.

Изучение модельной системы — солей каприловой кислоты позволяет получить дополнительные данные о строении таких агрегатов. Согласно