

ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ГЛИКОЛЬМЕТАКРИЛАТОВ МЕТОДАМИ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Надежин Ю. С., Пельцбауэр З, Сидорович А. В.*

Микропористые полимерные материалы применяются для гель-проникающей хроматографии, выделения и очистки ряда важных соединений путем избирательной сорбции. В этих задачах важную роль играет соответствие размера молекулы выделяемого соединения размеру микропоры. Суммарное количество пор определяет эффективность процесса и может быть выражено как числом микропор, так и их удельной поверхностью P . В определении этих характеристик имеются большие трудности, так как измерение мелких пор ($20\text{--}50\text{ \AA}$) применяемым обычно методом ртутной порометрии требует высоких давлений, при которых структура образца может разрушиться. Нами был разработан метод измерения размеров пор и их удельной поверхности методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР).

Значения R (размер микропор) и P , полученные методом МРР, сопоставляли со значениями R и P , определенными методом хроматографии P_p , R_p и электронной микроскопией. Для оценки точности измерений были вычислены по этой методике P и R для растворов гемоглобина различной заданной концентрации. Было установлено, что даже при концентрации гемоглобина, составляющей 50 mg/ml , ошибка в определении P из-за вторичного рассеяния не превышала 10% [1].

МРР измеряли на камере Кратки в условиях бесконечной щели. Излучение $\text{Cu}K_{\alpha}$, фильтрованное Ni-фильтром. Полученные зависимости рассеянного излучения $I' = f(\phi)$ пересчитывали на точечный источник $I = f(\phi)$, где I' — экспериментальная интенсивность МРР, полученная в условиях бесконечной щели; I — исправленная интенсивность МРР на точечный источник; ϕ — угол рассеяния в минутах.

Измерение МРР проводили в интервале $3\text{--}80$ угл. мин. Поскольку микропоры обладают полидисперсностью, размер R определяли в приближении Гинье, разбивая все поры на две части: большие с R_{\max} и малые с R_{\min} . Удельную поверхность определяли с использованием инварианта Порода по формуле

$$S/V = 4C(1-C) \lim_{h \rightarrow \infty} [h^3 I'(h)] \int_0^{\infty} h I'(h) dh,$$

где C — объемная доля пор, определяемая по плотности образца, $h = \pi\lambda/\phi$; λ — длина волны, равная $1,54\text{ \AA}$; $I'(h)$ — экспериментально определенная интенсивность после замены переменной ϕ на h .

Для оценки морфологии применяли растровый электронный микроскоп (JEM 100 с адаптером ASID).

При получении образцов изменяли концентрацию мономера, концентрацию спивающего мономера и разбавитель D . В результате сополимеризации с спивающим мономером образуется нерастворимый продукт, при определенной конверсии выделяющийся из полимеризационной среды. Детально полимеризация описана в работе [2].

Морфологию микропористых гелей исследовали на примере пяти образцов, в которых объемная концентрация спивателя в суммарном объеме мономеров принимала значения $V_c = 0, 50, 100\%$, содержание осадителя — толуола — $V_D = 30, 45, 70\%$. На рис. 1 показаны угловые зависимости МРР, полученные в результате коллимационного пересчета на точечный источник по программе Федорова. На всех кривых в области малых углов наблюдается тенденция к изгибу, что дало возможность

* Институт макромолекулярной химии ЧСАН, Прага, Чехословакия.

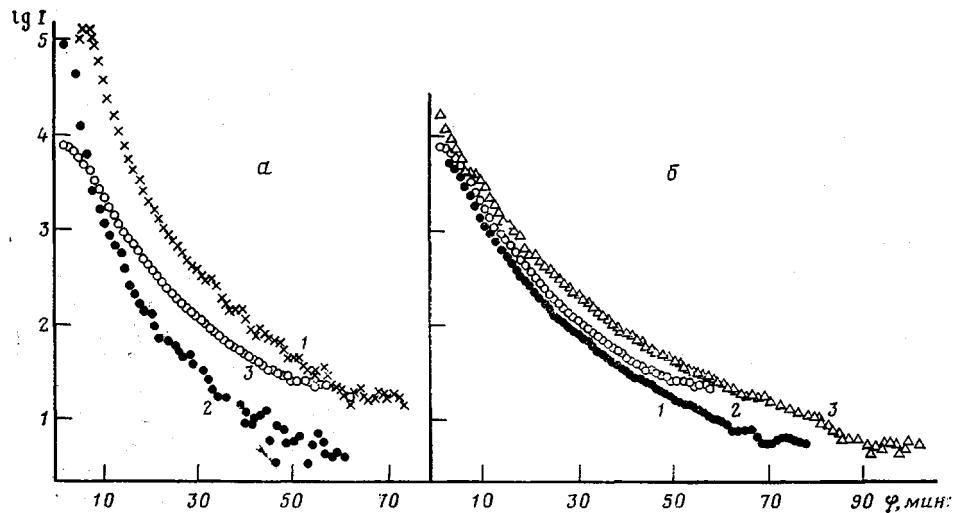


Рис. 1.

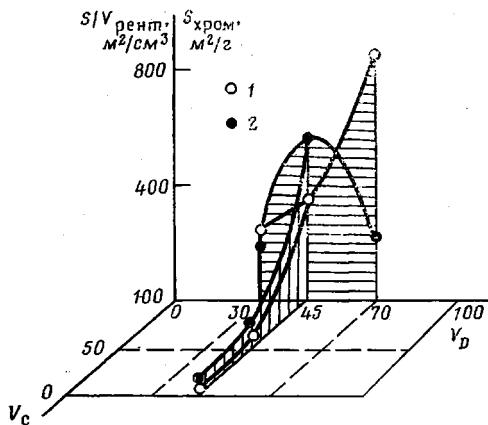


Рис. 2

Рис. 1. Кривые МПР образцов с различной концентрацией сшивателя и осадителя: а: 1 - 0/45; 2 - 50/45; 3 - 100/45; б: 1 - 100/30; 2 - 100/45; 3 - 100/70

Рис. 2. Тройная диаграмма. Значение пористости, определенной хроматографическим методом (1) и по МПР (2) в зависимости от V_c/V_D

надежно вычислить интеграл Порода и поверхность Порода S/V . Полученные значения сопоставлены с результатами измерений хроматографическим методом и представлены в таблице. Значения $S/V_{\text{рентг}}$ и $S_{\text{хромат}}$ хорошо совпадают во всех областях значений, особенно при варьировании

Размеры и поверхность микронеоднородностей гликометакрилатов

V_c/V_D	$P, \%$	$S/V_{\text{рентг}}, m^2/cm^3$	$S_{\text{хромат}}, m^2/g$	$R_{\text{мин}}, \text{\AA}$	$R_{\text{макс}}, \text{\AA}$
Влияние разбавителя					
0/45	38	34	10	16	170
50/45	50	82	30	15	137
100/45	41	556	358	16	69
Влияние сшивателя					
100/30	50	189	232	43	117
100/45	41	556	358	16	69
100/70	50	219	350	12	70

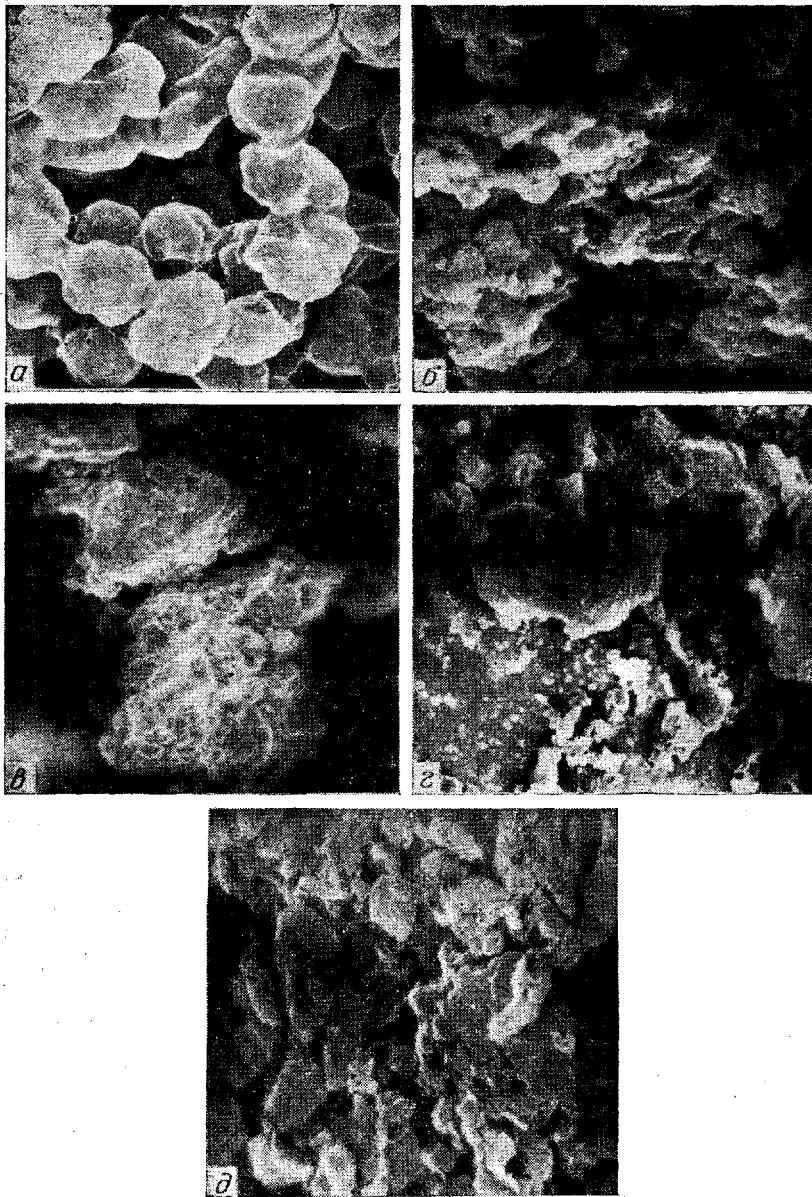


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки микропористых гелей при различной концентрации спивателя и осадителя V_c/V_p : *a* – 0/45; *б* – 50/45; *в* – 100/45; *г* – 100/30; *д* – 100/70

разбавителя V_p . При изменении концентрации спивателя имеется расхождение в ходе изменения пористости (рис. 2).

Различие в поверхности, определенной хроматографическим и рентгеновским методами у образца 100/70, объясняется возникновением очень малых пор ($R < 15 \text{ \AA}$), к которым рентгеновский метод не чувствителен.

При измерении хроматографическим методом рост объема пор сопровождается увеличением поверхности этих пор (рис. 2). Это хорошо иллюстрируют электронно-микроскопические снимки (рис. 3), на которых показано влияние содержания спивающего агента в сополимеризацион-

ной смеси на морфологию продукта. При увеличении числа спивок происходит уменьшение размеров глобул, увеличивается пористость и растет механическая прочность.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Надежин, Л. К. Шатаева, Н. Н. Кузнецова, А. В. Сидорович, В. Г. Самсонов, Высокомолек. соед., A17, 448, 1975.
2. З. Пельцауэр, Физико-химические свойства и синтез высокомолекулярных соединений, «Наукова думка», 1976.

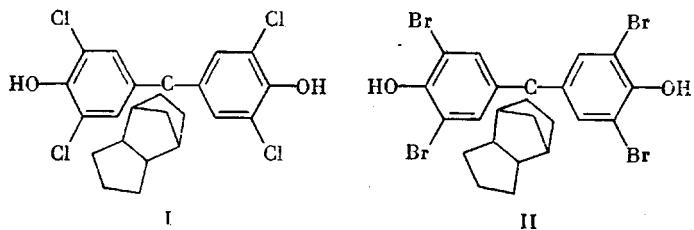
УДК 541.64:547.565

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИФЕНОЛОВ

Смирнова О. В., Гладышев В. М., Казакова Г. В.

Известно [1–3], что при введении норборнановых циклов в основное звено макромолекул поликарбонатов (ПК) их температурные характеристики повышаются и при этом сохраняются высокие прочностные и диэлектрические свойства, присущие ПК на основе дифенилолпропана (диана). Известно также [4], что введение метильных групп и атомов галогена в орто-положение по отношению к гидроксильной группе дифенола позволяет получать ПК с высокой стойкостью к агрессивным средам основного характера и с повышенной огнестойкостью.

Поэтому поликонденсацией на границе раздела фаз нами синтезированы гомо- и сополикарбонаты на основе галогенсодержащих полициклических дифенолов – 5,5-ди-(4-окси-3,5-дихлорфенил)-4,7-метаногексагидроиндана (I) и 5,5-ди-(4-окси-3,5-дигидрофенил)-4,7-метаногексагидроиндана (II)



Дифенолы I и II были получены по методикам, описанным в литературе [5]. Поликонденсацию на границе раздела фаз проводили, согласно методике [2, 3]. Полученные ПК идентифицировали методом турбидиметрического титрования, ИК-спектроскопией и элементным анализом. Составы смешанных ПК рассчитывали по содержанию галогена в смешанном полимере, используя данные элементного анализа [6]. Приведенную вязкость определяли в хлороформе при 25°. Термомеханические испытания проводили на весах Каргина при следующих условиях: периодически прилагаемая нагрузка 150 Г/мм²; время приложения нагрузки 10 сек.; скорость нагревания – 1–2 град/мин. Показания снимали через каждые 5–10°. Таблетки готовили под давлением 150 кГ/см², выдерживая порошкообразный образец при комнатной температуре.

В случае синтеза смешанных ПК на основе различных пар дифенолов оптимальная концентрация мономеров изменяется в пределах опти-