Дополнительным подтверждением столь больших размеров неоднородностей является прямолинейный характер кривой $\lg I - \lg \varphi$ в области малых углов рассеяния ($\varphi = 3-18'$) с тангенсом угла наклона ≈ 4 (закон Порода [7]).

Размеры более мелких образований были оценены методами касательных [8] и Хоземана [9, 10]. Для этой цели был использован образец с 10 вес.% олигомера. При большем содержании олигомера начинает проявляться межчастичная интерференция, о чем свидетельствует появление максимума на кривой *3* рис. 1, и применение этих методов является физически неоправданным. Метод касательных дает набор размеров $R_{сф}$=40–60 Å, метод Хоземана – средний размер $R_{сф} \approx 40$ Å. Поэтому можно считать, что размер («диаметр») образований из олигомера по порядку величины 100 Å, что примерно на порядок меньше размеров крупных неоднородностей. Как уже отмечалось, образование максимума на кривой рассеяния образца, содержащего 50 вес.% олигомера (рис. 1, кривая *3*) обусловлено межчастичной интерференцией. Последняя вызвана определенной упорядоченностью в расположении неоднородностей и наличием некоторого среднестатистического расстояния между ними (большой период). В этом образце расстояние между образованиями олигомера (между их центрами) равно 190 Å.

В заключение отметим, что аналогичные результаты были получены на смеси бутадиен-стирольного каучука и олигоэфиракрилата [2]. Однако в нашем случае размер включений ОГС не увеличивался с ростом его концентрации в смеси, а среднестатистическое расстояние между частицами проявляется лишь при большой доли его в смеси (50 вес.%).

Московский институт
электронного машиностроения

Поступила в редакцию
27 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. Dontsov, E. F. Rossi, A. F. Martelly, F. Riva,* Europ. Polymer J., *8*, 351, 1972.
2. *А. В. Ребров, Ю. К. Овчинников, Т. Д. Мальчевская, С. А. Аркина, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, А. С. Кузьминский,* Высокомолек. соед., *Б19*, 684, 1977.
3. *О. Н. Долгов, М. Г. Воронков, М. П. Гринблат,* Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе, «Химия», 1975, стр. 25.
4. *Б. М. Щедрин, Л. А. Фейгин,* Кристаллография, *2*, 159, 1966.
5. *Г. М. Плавник,* Тезисы докладов на X Совещании по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов, 1971, стр. 61.
6. *Г. М. Плавник,* В сб. Адсорбция и пористость, «Наука», 1976, стр. 199.
7. *А. Гинье,* Рентгенография кристаллов, Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961.
8. *Е. А. Порай-Кошиц,* Успехи физ. наук, *39*, 573, 1949.
9. *R. Hosemann, S. N. Bagchi,* Direct Analysis of Matter, Amsterdam, 1962.
10. *Г. М. Плавник,* Кандидатская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1967.

УДК 541(64+183.12)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И СОПОЛИМЕРА N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ВИНИЛАМИНОМ НА СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Иванова Г. П., Миргородская О. А., Москвичев Б. В.

В последнее время в молекулярной хроматографии в качестве адсорбентов все чаще используются широкопористые стекла, макропористые силикагели и другие пористые силикатные материалы [1]. Адсорбенты такого типа весьма доступны, обладают высокой сорбционной емкостью, позволяющей создавать сорбенты с регулируемой селективностью [2]. Последнее в свою очередь может быть достигнуто нанесением на поверх-

ность таких макропористых адсорбентов плотных мономолекулярных сорбционных слоев полимеров с различными функциональными группами [3]. Использование модифицированных адсорбентов может найти широкое применение в аналитической практике при хроматографическом анализе сложных смесей макромолекул, а также в случае препаративного фракционирования биополимеров. Несомненно большое значение при этом приобретает изучение закономерностей сорбции полимеров из растворов на поверхности твердых адсорбентов.

Цель работы — изучение процесса сорбции поли-N-винилпирролидона (ПВП) и сополимера N-винилпирролидона с виниламином (ПВП — ВА) из водных растворов на поверхности твердой силикатной матрицы — силохроме (СХ). В настоящее время известны работы, посвященные сорбции на СХ различных высокомолекулярных соединений [4]. Представляло интерес провести сравнительное изучение сорбции ПВП и ПВП — ВА, а также выявить влияние химической природы полимера на сорбционные характеристики процесса.

В качестве неорганического сорбента использовали СХ, выпускаемый Горьковским опытным заводом ВНИИНП, характеристики которого приведены ниже.

Тип силохрома	СХ-1	СХ-1,5
Удельная поверхность, $м^2/г$	25—28	35—45
Размер пор, *нм*	220—250	180—200
d зерна, *мм*	0,15—0,5	0,25—0,5

В качестве сорбируемых веществ использовали ПВП ($M=(10-12)\cdot10^3$), выпускаемый фирмой «Koch-Light». Сополимеры ПВП — ВА были синтезированы в ИВС АН СССР с содержанием ВП и ВА (мол.%) 90:10, 80:20, 50:50 соответственно.

Сорбцию полимеров проводили в среде 0,1 *М* буфера в интервале pH 4,5—10,8 в статических условиях в течение 1 часа (времени, достаточного для полного насыщения матрицы полимером) при 20°. Количество сорбированного полимера на 1 *г* СХ рассчитывали по результатам десорбции полимеров. Десорбцию осуществляли 0,1 *М* содовым буферным раствором pH 11.

Количественное определение полимеров проводили следующим образом. К 0,5 *мл* пробы, содержащей 0,02—0,15 *мг/мл* полимера добавляли 3 *мл* 0,0033 н. раствора иода в 0,2 н. ацетатном буфере с pH 4,6. Следует особо отметить, что pH измеряемого раствора должно быть строго фиксированным; проба раствора полимера, взятая для определения, не должна смещать pH конечного раствора. После прибавления раствора иода плотность полученного раствора должна быть измерена не более чем через 10 мин. при длине волны $\lambda=460$ *нм* против контрольного раствора. Контроль готовили аналогичным образом, добавляя к 0,5 *мл* дистиллированной воды 3 *мл* раствора иода. Измерения проводили на спектрофотометре СФ-16 при толщине кюветы 10 *мм*. Расчет количества полимеров производили по формуле: *мг* полимера/*мл* $=D^{460}P/6{,}4$, где D^{460} — плотность измеренного раствора; P — кратность разведения исходного раствора; 6,4 — иодное число, определенное по градуировочной кривой.

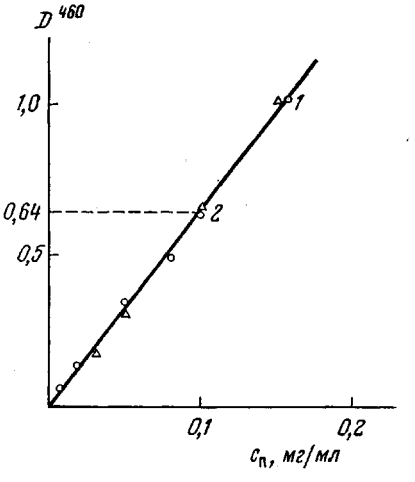

Рис. 1. Градуировочная зависимость оптической плотности от концентрации полимеров: ПВП (*1*), ПВП — ВА (*2*), 20°. Здесь и на рис. 2, 5 содержание ВА в ПВП — ВА 20 мол.%

Следует отметить, что прямолинейный участок градуировочных кривых для ПВП и ПВП — ВА находится в интервале изменения оптической плотности от 0 до 1 (рис. 1).

Значения коэффициентов распределения K_p рассчитывали как отношение емкости сорбции полимера (определенной по результатам десорбции) к равновесной концентрации полимера (определенной в растворе после проведения процесса сорбции).

Изучение сорбции полимеров из водных растворов показало высокую избирательность сорбции этих веществ на СХ. На рис. 2 приведены изотермы сорбции ПВП и ПВП – ВА. Резкое увеличение емкости сорбции при возрастании концентрации в области достаточно разбавленных растворов полимеров свидетельствует о высокой избирательности сорбции и быст-

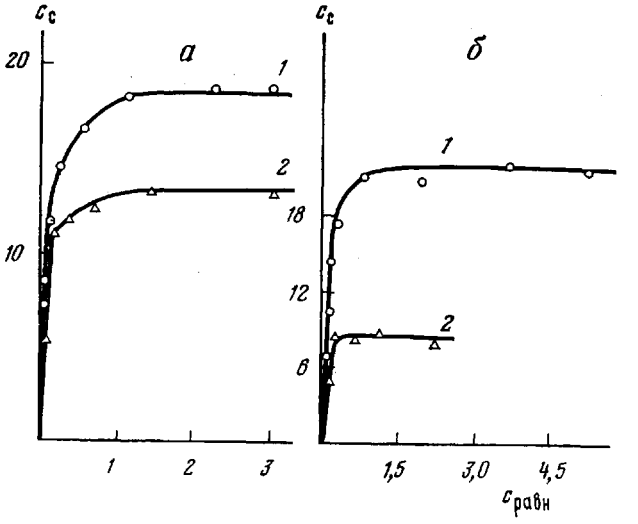

Рис. 2. Изотермы сорбции ПВП (*1*) и ПВП – ВА (*2*) при pH 9 (*а*) (0,1 *М трис*-HCl буфер) и 7 (*б*) (0,1 *М* фосфатный буфер)

По оси абсцисс — равновесная концентрация полимера, *мг/мл*, по оси ординат — емкость сорбции полимера, *мг/г* СХ, 20°

ром насыщении активных центров твердой матрицы. Начиная с концентрации 1 *мг/мл*, изотерма выходит на плато, и дальнейший рост емкости сорбции прекращается. Мы полагаем, что сорбция полимеров, в цепи которых имеется звено ВП, содержащее карбонильную группу, обусловлена образованием водородной связи между этой группой и силанольными гидроксилами СХ. Образование такой связи подробно изучено в гомогенных системах при взаимодействии ПВП с поликарбоновыми кислотами, причем показано, что константа устойчивости образующихся комплексов аномально высока и составляет 10^4 *л/моль* [5]. Карбонильная группа звена ВП является той функциональной группой, которая обладает свободной электронной парой при атоме кислорода [6], что благоприятствует проявлению специфического взаимодействия с периферическим атомом водорода, входящим в функциональные Si—OH-группы СХ. Связанная с атомом кремния гидроксильная группа является весьма слабой кислотой, а частично протонизированный атом водорода этой группы склонен к образованию водородной связи [7].

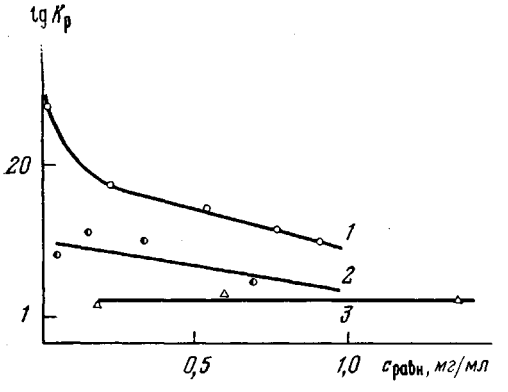

Рис. 3. Полулогарифмическая зависимость K_p между фазой раствора (0,05 *М трис*-HCl буфер, pH 8 и СХ-1,5) для сополимеров ПВП – ВА с содержанием ВА, мол.%: 10 (*1*), 20 (*2*), 50 (*3*); 20°

При сорбции ПВП – ВА максимальная емкость сорбции заметно ниже, чем в случае сорбции ПВП (рис. 2, кривая *2*). Можно предположить, что

наличие в цепи полимера ионогенной одновалентной аминогруппы, являющейся «конкурентом» за образование водородной связи с соседним карбонилом ВП, вдоль по цепи или с другими цепями сополимера, может привести к снижению количества контактов между полимером и поверхностью СХ. Высказанное предположение подтверждается экспериментальными данными, полученными при сорбции ПВП – ВА с различным содержанием ВА. Из рис. 3, на котором представлена полулогарифмическая зависимость K_p между фазой раствора и СХ, видно, что рост K_p связан с уменьшением мольной доли ВА в полимере.

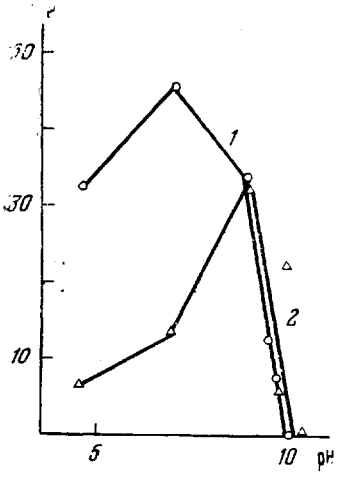

Рис. 4

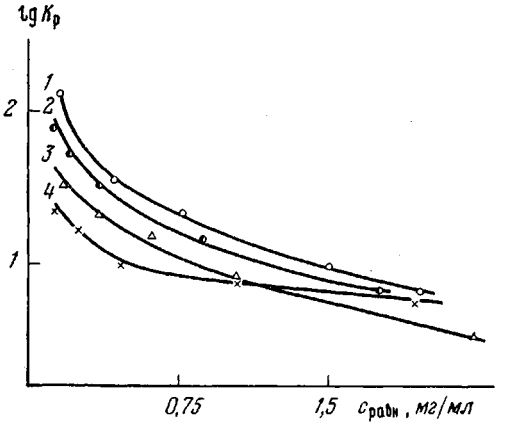

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость K_p полимеров ПВП (*1*) и ПВП – ВА (*2*) от pH раствора; исходная концентрация полимеров в растворе – 0,75 *мг/мл* в среде 0,1 *М* буфера, 20°, содержание ВА 20 мол.%

Рис. 5. Полулогарифмическая зависимость K_p различных полимеров между фазой раствора (0,1 *М трис*-HCl, pH 9 и СХ-1) для ПВП (*1*, *3*), ПВП – ВА (*2*, *4*); *3* и *4* – в присутствии 1 н. NaCl

Изучение взаимодействия ПВП и ПВП – ВА с СХ при различных значениях pH показало, что область pH, наиболее благоприятная для сорбции этих полимеров из растворов, находится в интервале 4,5–9,0 (рис. 4). Наблюдаемое снижение сродства полимеров к СХ в сильно щелочной области pH, по-видимому, обусловлено разрушением водородных связей между кислородным атомом карбонильной группы полимера и силанольной группой СХ из-за диссоциации последней. По данным потенциометрического титрования силикагеля, диссоциация Si–OH-групп становится заметной уже при pH, близком к 9,0, а эффективная величина pK составляет 9,3 [8].

Влияние ионной силы на сорбцию полимеров на СХ показано на рис. 5. Связь между взаимодействующими компонентами очень специфична, и введение в систему сильного электролита в виде 1 н. раствора хлористого натрия мало влияет на это взаимодействие. Последнее свидетельствует о том, что ПВП, а также его производные являются удобными модификаторами поверхности силикатных матриц, в частности СХ, что в свою очередь создает предпосылки использования таких систем в аналитической химии биополимеров.

Авторы приносят благодарность Е. Ф. Панарину (ИВС АН СССР) за любезно предоставленные образцы сополимеров ПВП – ВА.

Всесоюзный научно-исследовательский технологический институт антибиотиков и ферментов медицинского назначения

Поступила в редакцию
9 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. П. Жданов, А. В. Киселев, Я. И. Яшин,* Сб. Газовая хроматография, вып. 4, НИИТЭХим, 1964, стр. 5.
2. *A. V. Kiselev,* Disc. Faraday Soc., *40*, 205, 1965.
3. *G. L. Hawk, J. A. Cameron, L. B. Dufault,* Prep. Biochem., *2*, 193, 1972.
4. *TH. F. Tadros,* J. Colloid Interface Sci., *46*, 528, 1974.
5. *Е. А. Бектуров, Л. А. Бимендина,* Интерполимерные комплексы, «Наука», 1977, стр. 84.
6. *А. В. Киселев, Я. И. Яшин,* Газоадсорбционная хроматография, «Наука», 1967, стр. 25.
7. *M. R. Basila,* J. Chem. Phys., *35*, 1151, 1961.
8. *I. H. Allen, E. Matijevic,* J. Colloid Interface Sci., *33*, 420, 1970.

УДК 541(64+15):537.31

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРЕТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Ванников А. В., Лиховидов В. С., Сичкарь В. П.

В предыдущих работах [1—3] было показано, что в полярном (ε_0=6,5) ПАН электретное состояние при термополяризации формируется за счет ориентации имеющихся в полимере дипольных групп. В неполярном (ε_0=2,1) ПТФЭ электретное состояние обусловлено захватом инжектированных зарядов в приповерхностный слой пленки. В обоих случаях поляризация p связана с «замораживанием» неравновесного состояния полимера. Измерение пироэлектрических характеристик дает возможность выделить обратимую по температуре составляющую электрической поляризации в электретных пленках. Можно предположить, что любые процессы, в которых индуцируются носители заряда, будут по-разному влиять на пироэлектрические свойства полярных и неполярных полимеров. Наиболее однозначно это может быть определено при воздействии ионизирующего излучения.

Условия получения пленок, термополяризация и измерения пироэлектрических характеристик динамическим методом с использованием CO_2-лазера изложены в работах [2, 3]. Полимерные пленки облучали γ-лучами Co^{60} на установке с мощностью дозы ~1 *Мрад/час*. Для исключения побочных эффектов, связанных с понизацией воздуха, пленки облучали в вакуумированных ампулах.

Пироэлектрический коэффициент рассчитывали из осциллограммы, пироэлектрического сигнала, описываемого уравнением

$$U_{\text{пир}}(t)=\frac{pF_0\tau_e\tau_T}{\varepsilon(\tau_T-\tau_e)C_v}\left[A\exp(-t/\tau_T)+B\exp(-t/\tau_e)\right], \qquad (1)$$

где t — время, τ_e — электрическая постоянная времени измерительной схемы, включающая образец, τ_T — тепловая постоянная образца, C_v — удельная объемная теплоемкость пленки, A и B определяются значениями длительности и скважности лазерных импульсов [2].

На рис. 1 приведена выборка из последовательности лазерных импульсов, ход изменения температуры в пленке ПТФЭ и пироэлектрическое напряжение. При лазерном воздействии пироэлектрический ток может наблюдаться в течение практически неограниченного времени без изменения амплитуды, т. е. процесс, обусловливающий возникновение пироэлектрического сигнала при вариации температуры в пределах несколь-