

трическим методом. Причиной этого могут быть три фактора. Первый фактор связан с тем, что температуру плавления образцов методом радиотермометрии определяют на незакрепленных образцах, поэтому, когда температура образца становится выше температуры стеклования, он может частично «сесть», что и вызывает понижение температуры плавления. Второй фактор связан с тем, что в работе [1] температуру плавления определяли не по температуре плавления основной массы кристаллитов, как в данной работе, а по исчезновению последних следов кристалличности, которые естественно исчезают при более высокой температуре. Третий фактор связан с тем, что скорость нагревания образца в данной работе составляла 10 град/мин, тогда как в работе [1] она была значительно меньше и составила 0,25 град/мин. Очевидно, что при более медленном нагревании процессы рекристаллизации выражены сильнее, что способствует образованию при этом термодинамически более равновесных кристаллов, температура плавления которых естественно выше.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
30 I 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Ф. Беляев, Б. И. Кунжев, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., *B21*, 271, 1979.
2. Б. И. Кунжев, О. Ф. Беляев, В. В. Кочервинский, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., *A22*, 1795, 1980.
3. В. А. Вонсяцкий, Б. Я. Боярский, В сб. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 169.
4. M. Matsuo, Y. Ishida, K. Yamafuji, M. Takayanagi, F. Irie, Kolloid-Z. and Z. für Polymer, *201*, 89, 1965.
5. Б. А. Догадкин, Химия эластомеров, «Химия», 1972.
6. R. F. Boyer, Macromolecules, *6*, 288, 1973.
7. H. Adachi, K. Adachi, Y. Ishida, T. Kotaka, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., *17*, 857, 1979.
8. Г. Вильямс, Е. Пассаглиа, Д. Д. Гоффман, В кн. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968.
9. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973.
10. В. Г. Баранов, Г. Т. Ованесов, К. А. Гаспарян, Ю. К. Кабалян, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, *217*, 119, 1974.
11. A. Tanaka, K. Sawada, Y. Ishida, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., *12*, 2157, 1974.
12. K. Sawada, Y. Ishida, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., *13*, 2247, 1975.

УДК 541.64:547.937

#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕРНОГО ГИДРОГЕЛЯ С БИЛИРУБИНОМ

Платэ Н. А., Вакула А. В., Валуев Л. И.,  
Волков А. В.

Гидрофильные гели на основе сшитого поливинилпирролидона (ПВП) в настоящее время широко применяют в качестве адсорбентов для разделения различных органических соединений, таких как азокрасители, ароматические кислоты и т. п. [1—5]. Эффект разделения обусловлен тем, что каждое из разделяемых соединений обладает вполне определенным сродством к ПВП, вследствие чего существенно различаются условия их элюирования. Однако в цитируемых работах не исследовали влияние структуры самого полимерного гидрогеля на параметры хроматографии. Вместе с тем, при изучении адсорбции белков на заряженных полимерных адсорбентах в ряде работ (см., например, [6]) был сделан вывод о зависимости адсорбционных характеристик сшитых полимеров от их надмолекулярной организации. Представляло интерес выяснить, насколько существенной может быть такая зависимость в том случае, когда адсорбция определяется не реакцией между адсорбируемым веществом и доступной

для него функциональной группой носителя или иммобилизованным в полимерной матрице лигандом, а взаимодействием этого соединения с участками макромолекул, образующих сам полимерный адсорбент.

Цель настоящей работы — изучение взаимосвязи между структурой полимерного гидрогеля и его емкостью по отношению к органическим соединениям. Органическим соединением служил билирубин — краситель, образующийся в результате разложения гемоглобина.

Гели из ПВП получали сополимеризацией N-винилпирролидона с N,N'-метиленбисакриламидом в растворе в дистиллированной воде. Инициатором полимеризации служила окислительно-восстановительная система на основе персульфата аммония

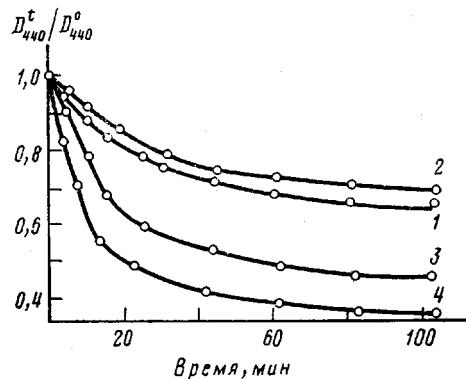


Рис. 1

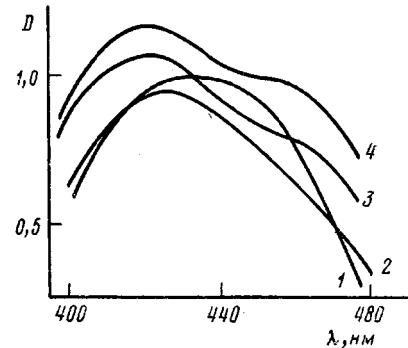


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика адсорбции билирубина гелями различного состава (N-винилпирролидон : N,N'-метиленбисакриламид (БИС)=90 : 10) из раствора ( $c_{\text{биль}}^0 = 6,2 \text{ мкг/мл}$ ) при концентрации мономеров (N-винилпирролидон + БИС) в реакционной смеси 10 (1), 15 (2), 20 (3) и 25 вес. % (4).

Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов билирубина (14,6 мкг/мл) (1) и смеси билирубина (14,6 мкг/мл) и ПВП с концентрацией 139 (2), 555 (3) и 1390 мкг/мл (4).

и N,N,N',N'-тетраметиэтилендиамина в количестве по 0,1% от веса мономеров. Концентрацию мономеров в реакционной смеси варьировали от 10 до 25 вес. %, а соотношение N-винилпирролидон : N,N'-метиленбисакриламид от 95 : 5 до 75 : 25. Все использованные в работе соединения очищали по общепринятым методикам. В работе использовали билирубин фирмы «Ferak Berlin» (ГДР). Синтезированные гели измельчали продавливанием через сито с диаметром пор 0,25 мм для получения равномерно диспергированных частиц и многократно промывали водой для удаления непрореагировавших соединений. Полноту удаления этих соединений контролировали спектрофотометрически ( $\lambda=235 \text{ нм}$ ).

Связывание билирубина изучали на равновесно набухших в фосфатном буфере (pH 7,4) в течение 300 час гелях. Время инкубирования гелей в растворе билирубина составляло не менее 3 час. Как видно из рис. 1, этого времени достаточно для того, чтобы установилось адсорбционно-десорбционное равновесие. Концентрацию билирубина в фосфатном буфере (pH 7,4) определяли спектрофотометрически ( $\lambda=440 \text{ нм}$ ), используя коэффициент экстинкции  $\epsilon=46\,000 M^{-1}cm^{-1}$ , определенный из калибровочной зависимости.

Коэффициент набухания гидрогелей вычисляли по формуле  $S_r=(M_1/M_2)-1$ , где  $M_1$  — масса набухшего геля,  $M_2$  — масса сухого вещества.

Коэффициент распределения билирубина между раствором и гелем выражали в виде  $\alpha=\frac{V_1}{m_1} \cdot \frac{m_2}{V_2}$ , где  $m_1$  — масса билирубина в объеме  $V_1$  раствора,  $m_2$  — масса

билирубина в объеме  $V_2$  геля.

Электронно-микроскопические исследования проводили на растровом микроскопе «Hitachi» (Япония). Для приготовления образцов гели лиофильно высушивали, наносили на покровное стекло с колloidиевой подложкой и напыляли золотом до образования проводящего слоя.

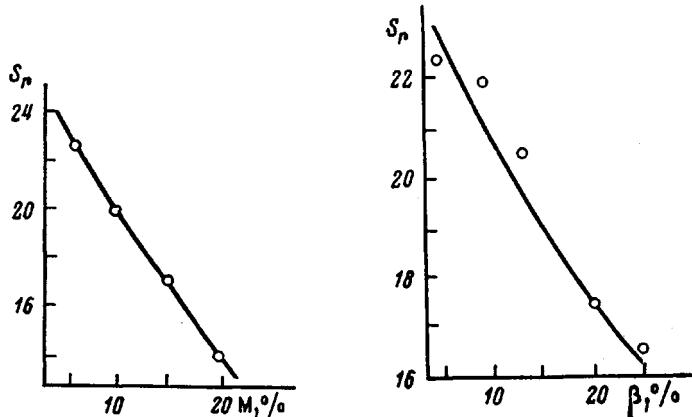


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость коэффициента набухания гелей от содержания мономеров М в реакционной смеси (весовое соотношение N-винилпирролидон : БИС = 90 : 10)

Рис. 4

Рис. 4. Зависимость коэффициента набухания гелей от содержания сшивавшего агента  $\beta$  в мономерной смеси (концентрация мономеров 10 вес. %).

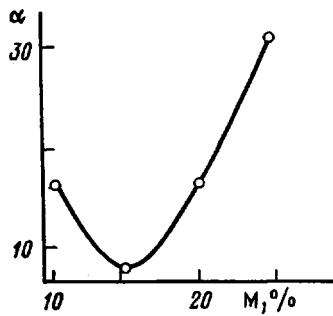


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения билирубина в системе раствор — гель от содержания мономеров в реакционной смеси (полимера в геле) (N-винилпирролидон : БИС = 90 : 10)

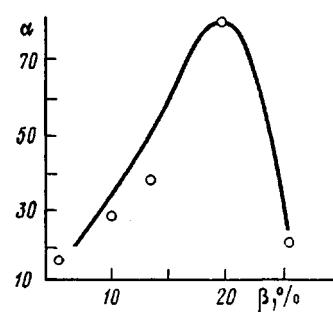


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения билирубина в системе раствор — гель от содержания сшивавшего агента (концентрация мономеров 10 вес. %)

Взаимодействие растворимого ПВП с билирубином изучали спектрофотометрически. На рис. 2 приведены УФ-спектры билирубина и его смесей ПВП ( $M=40\ 000$ ). Видно, что при добавлении ПВП к раствору билирубина спектральная кривая смещается в сторону меньших длин волн и в спектрах появляется второй максимум при  $\lambda=425\text{ нм}$ , который по аналогии с системой сывороточный альбумин — билирубин, можно приписать комплексному соединению ПВП — билирубин. Константа взаимодействия билирубина с ПВП, определенная по методу работы [7], равна  $(1,0\pm 0,5)\cdot 10^5\text{ }M^{-1}$ . Высокое значение этой константы свидетельствует о возможности использования билирубина в качестве модельного соединения при исследовании адсорбционных свойств гелей из ПВП.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости коэффициентов набухания от содержания мономеров в исходной реакционной смеси и от соотношения мономер : сшиватель. Из рисунков видно, что для обеих зависимостей

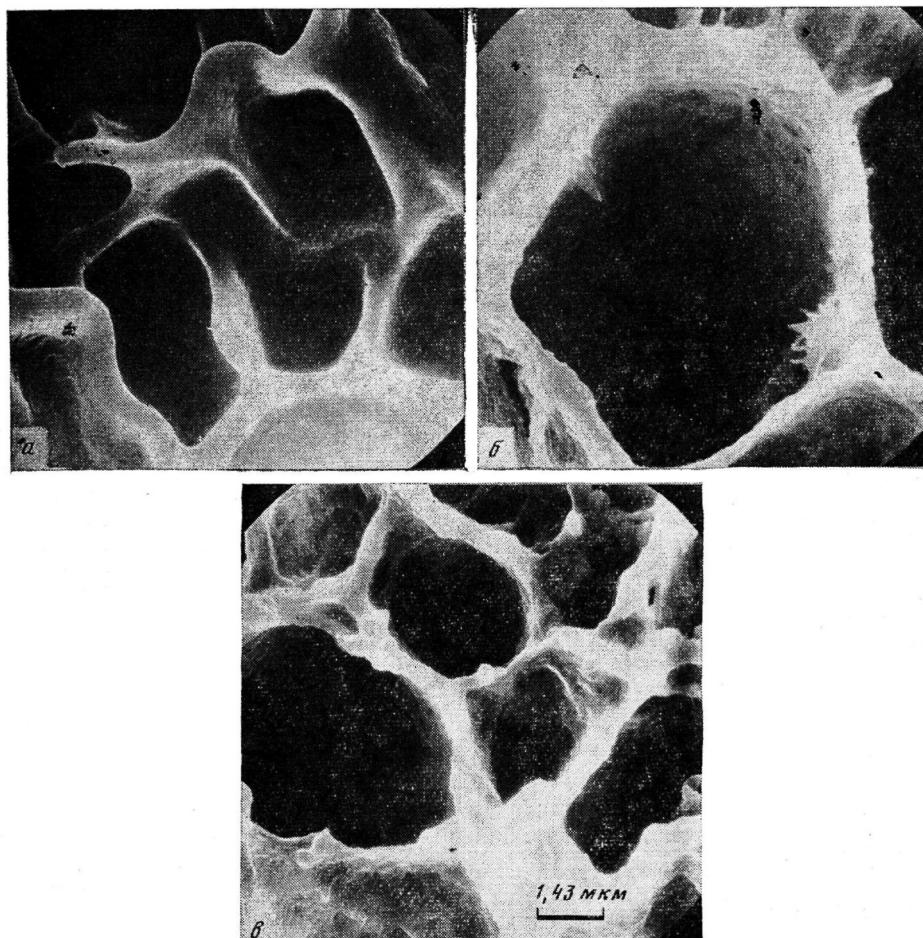


Рис. 7. Электронно-микроскопические фотоснимки гелей на основе N-винилпирролидона при содержании мономеров 10 (а), 15 (б) и 25 вес.% (в)

коэффициент набухания монотонно уменьшается, т. е. содержание ПВП в единице объема набухшего геля увеличивается.

Исходя из этих результатов можно было предположить, что емкости набухших гелей по билирубину в расчете на единицу объема, а также коэффициенты распределения билирубина между гелем и раствором должны увеличиваться с ростом концентрации ПВП в единице объема геля. Однако как видно из рис. 5 и 6, в обоих случаях зависимость коэффициента распределения от содержания полимера имеет экстремальный характер.

Для выяснения возможных причин этого явления была изучена зависимость надмолекулярной структуры гелей от условий их получения. Из рис. 7 видно, что структура гелей существенно зависит от условий их получения. Так, концентрации мономеров 15% (весовое соотношение мономер : спиватель составляет 90 : 10) соответствует максимальный размер пор получающегося геля; уменьшение или увеличение концентрации мономеров приводит к уменьшению размеров пор. Сравнение рис. 5 и 7 свидетельствует о том, что гели с наиболее крупными порами, т. е. с наименее развитой поверхностью обладают минимальной емкостью по билирубину. Уменьшение размеров пор приводит к возрастанию емкости даже в том случае, когда концентрация ПВП в объеме набухшего геля уменьшается.

Аналогичная зависимость наблюдается для гелей, содержащих различные количества спивающего агента.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что даже в случае, когда адсорбция осуществляется путем взаимодействия органического соединения с участками макромолекул, образующих полимерную матрицу адсорбента, содержание потенциально способного реагировать с этим соединением компонента (в данном случае ПВП) не является единственным и наиболее существенным фактором, определяющим емкость адсорбента. Активной является только часть полимера, а именно, та его часть, которая находится на поверхности макропор. Цепочки ПВП, заключенные в объеме материала, образующего стенки макропор, не реагируют с билирубином, несмотря на крайне низкую растворимость билирубина в водных растворах и высокое сродство этого красителя к макромолекулам ПВП. Причина этого кроется в том, что указанные цепочки либо недоступны для молекул билирубина, либо их конформация существенно отличается от конформации ПВП в растворе и на границе раздела ПВП — раствор. Однако независимо от природы наблюдаемого явления определенное влияние структуры спирального полимерного адсорбента на его адсорбционные характеристики несомненно следует учитывать не только при изучении взаимодействий органических соединений с такими адсорбентами, но и при синтезе самих адсорбентов с оптимальными свойствами.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
31 I 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. Mourey, A. P. Carpenter, S. Siggia, A. Lane, *Analyt. Chem.*, **48**, 1592, 1976.
2. L. Olsson, O. Samuelson, *J. Chromatogr.*, **93**, 189, 1974.
3. R. E. Wrolstadt, B. J. Struthers, *J. Chromatogr.*, **55**, 405, 1971.
4. C. Quaraby, *J. Chromatogr.*, **34**, 52, 1958.
5. G. Hradina, *J. Agric. and Food Chem.*, **18**, 243, 1970.
6. Л. К. Шатаева, Н. Н. Кузнецова, Г. Э. Елькин, под ред. Г. В. Самсонова, Карбоксильные катиониты в биологии, «Наука», 1979.
7. Л. И. Валуев, А. В. Волков, А. В. Вакула, А. Н. Олоновский, Л. Б. Строганов, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, **254**, 138, 1980.

---

УДК 541.64 : 546.185

#### О МЕХАНИЗМЕ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА ПОЛИФОСФАТОВ

*Сироткин О. С., Кузнецов Е. В.*

Известно, что полифосфаты получают высокотемпературной полимеризацией (выше 600°) метафосфатов [1] или поликонденсацией однозамещенных фосфатов [2—4]. Полимеризация оксида фосфора (тетрафосфордекаоксида) вследствие высокой упругости его паров возможна лишь в замкнутых ампулах. Причем при нагревании выше 500° наиболее распространенной гексагональной формы его —  $P_4O_{10}$ , протекает полимеризация