

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ СЕТЧАТЫХ
КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ СОЛОЗА К**

**Малько Е. И., Виноградов Е. Л., Воробьев В. П.,
Болдырев А. Г., Думпс Ю. Я., Федорова Н. М.,
Тагер А. А.**

В последнее время синтезирован ряд гетерогенных сетчатых карбоксильных кationитов Солоза К, представляющих собой новый тип сорбентов, предназначенных для реализации высокоэффективных процессов фракционирования, выделения и очистки широкого круга биологически активных веществ. Эти кationиты — сополимеры метакриловой кислоты (МАК), бутилметакрилата (БМА) и сшивающего агента.

Цель данной работы — изучение параметров пористости сорбентов Солоза К в зависимости от соотношения в них гидрофильной (МАК) и гидрофобной (БМА) компонент.

Исследовали образцы карбоксильных сорбентов в водородной форме, в которых в процессе синтеза варьировали соотношение МАК и БМА вплоть до отсутствия какой-либо компоненты; в частности, Солоза К-0/40 не содержала БМА, а Солоза К-60/40 не содержала МАК (цифра в числителе дроби, входящей в название кationита, указывает мольное содержание БМА, а в знаменателе — на содержание сшивающего агента).

Сополимеризацию проводили при 70° в смеси растворителей вода : уксусная кислота : ДМФ = 23 : 10 : 67 (по объему); объемная доля мономеров в исходной реакционной смеси составляла 0,1. Подготовку образцов для исследований вели методом инклюдирования с использованием ряда жидкостей вода — ацетон — гексан и быстрым удалением гексана под вакуумом на завершающей стадии сушки [1].

Для изучения пористой структуры использовали классический сорбционный метод, а также ртутную порометрию и электронную микроскопию. В качестве сорбата для сорбционных исследований использовали пары гексана, в котором сорбенты практически не набухают (это необходимое условие получения надежных результатов [2]). Изотермы сорбции паров гексана были получены при 25° на вакуумно-сорбционной установке с пружинными кварцевыми весами Мак-Бена — Бакра [3]. Чувствительность спиралей микроресов 2—4 мг/мм. Остаточный вакуум в установке при дегазации ионитов 0,01 Па. Удлинение спирали и разность уровней ртуты в U-образном манометре, служащем для определения давления сорбата, измеряли катетометром КМ-6 с точностью 0,02 мм. На основании изотерм сорбции во всем интервале относительных давлений p/p_s с помощью ЭВМ по теории БЭТ (с учетом количества полислоев n) рассчитывали удельные поверхности $s_{уд}$ для образцов по уравнению [4]

$$s_{уд} = \frac{a\omega N_A (1-p/p_s) [1 + (c-1)p/p_s - c(p/p_s)^{n+1}]}{M_1 cp/p_s [1 - (n+1)(p/p_s)^n + n(p/p_s)^{n+1}]},$$

где a — количество сорбата, поглощенное при данном p/p_s ; ω — площадка, приходящаяся на молекулу сорбата в плотном монослое (для гексана $\omega = 51,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ [5, с. 46]); N_A — число Авогадро.

Эквивалентные радиусы пор рассчитывали по кривым десорбции, используя уравнение Кельвина

$$r = \frac{2\sigma v_m}{RT \ln p/p_s} + t_a,$$

где σ — пороговое натяжение жидкого сорбата; v_m — его мольный объем; t_a — поправка на толщину адсорбционной пленки к началу капиллярной конденсации. Оценку величины t_a проводили по соотношению [5, с. 57]

$$t_a = \frac{a_h v_m}{s_{уд}},$$

где a_h — величина сорбции к моменту начала капиллярной конденсации. Удельную поверхность измеряли также независимым методом — методом тепловой десорбции аргона [6]. Ртутно-порометрические исследования сорбентов проводили с помощью порометра П-3М по методике, детально описанной в работе [7]. Суммарный объем пор сорбента V_z рассчитывали по уравнению

$$V_{\Sigma} = \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_m},$$

где ρ_k – кажущаяся плотность катионита, определенная в ртутном денситометре; ρ_m – истинная плотность сорбента, измеренная пикнометрическим методом по гексану.

Предельный объем сорбционного пространства W_s определяли из изотерм сорбции по формуле

$$W_s = a_m v_m,$$

где a_m – значение сорбционной емкости катионита при $p/p_s \rightarrow 1$. Объем макропор V_n рассчитывали по соотношению

$$V_n = V_{\Sigma} - W_s.$$

Электронно-микроскопические исследования структуры катионитов проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-35C (Япония). Для улучшения контрастности изображений на снимках частицы дегидратированных сорбентов помещали

Параметры структуры гетерогенных сетчатых карбоксильных катионитов Солоза К

Индекс сорбента Солоза К	Удельная поверхность $s_{уд}$, м ² /г		Суммарный объем пор V_{Σ} , см ³ /г		Объем, см ³ /г		Радиус пор, Å	
	по сорбции гексана	по тепловой десорбции аргона	по плотности	по ртутной порометрии	сорбционное пространство	макропоры	средний	преобладающий, по сорбции гексана
0/40	185	226	0,93	0,90	0,86	0,07	82	90
6/40	172	190	0,95	1,05	0,83	0,12	100	90
10/40	–	180	0,90	–	–	–	100	–
20/40	–	180	1,05	–	–	–	115	–
30/40	162	180	1,80	1,75	0,55	1,25	200	90
40/40	161	160	2,39	2,75	0,36	2,03	300	75
50/40	135	110	2,50	3,05	0,25	2,25	455	70
60/40	–	50	2,03	–	–	–	815	–

в вакуумную установку и наносили на них двухслойное покрытие из углерода (толщиной 100–150 Å) и золота (50–70 Å). Снимки делали при ускоряющем напряжении 24 кВ и скорости сканирования 500 Гц.

На рис. 1, а представлены изотермы сорбции паров гексана на сорбентах Солоза К, отличающихся соотношением гидрофильной и гидрофобной компонент. Видно, что все изотермы имеют вид S-образных кривых с сорбционным гистерезисом, что указывает на содержание в них «переходных пор» [8]. По мере увеличения содержания гидрофобного компонента БМА крутизна изотерм и величина гистерезисной петли закономерно уменьшаются.

На основании этих данных были построены дифференциальные кривые распределения объемов пор по эквивалентным радиусам (рис. 1, б), вычислены значения удельных поверхностей сорбентов $s_{уд}$ и предельных объемов сорбционного пространства W_s (таблица). Максимумы кривых распределения объемов пор для сорбентов Солоза К, содержащих 0, 6, 30 мол. % БМА, приходятся на поры с радиусами 90 Å, а для сорбентов, содержащих 40 и 50% мол. БМА, 75 и 70 Å соответственно.

Как видно из таблицы, наблюдается удовлетворительное совпадение значений $s_{уд}$, определенных двумя разными методами. Одновременно видно, что по мере увеличения содержания гидрофобного компонента удельная поверхность и предельный объем сорбционного пространства уменьшаются, а суммарный объем пор и особенно объем макропор возрастают, в результате чего средние радиусы пор $\bar{r} = 2V_{\Sigma}/s_{уд}$ закономерно повышаются. При этом величины r_{\max} , отвечающие максимумам распределения, как отмечалось выше, несколько снижаются, и если для сорбентов Солоза К-0/40 и 6/40 $\bar{r} \approx r_{\max}$, то для катионитов с содержанием БМА больше 30 мол. % \bar{r} в несколько раз больше, чем r_{\max} . Таким образом, распреде-

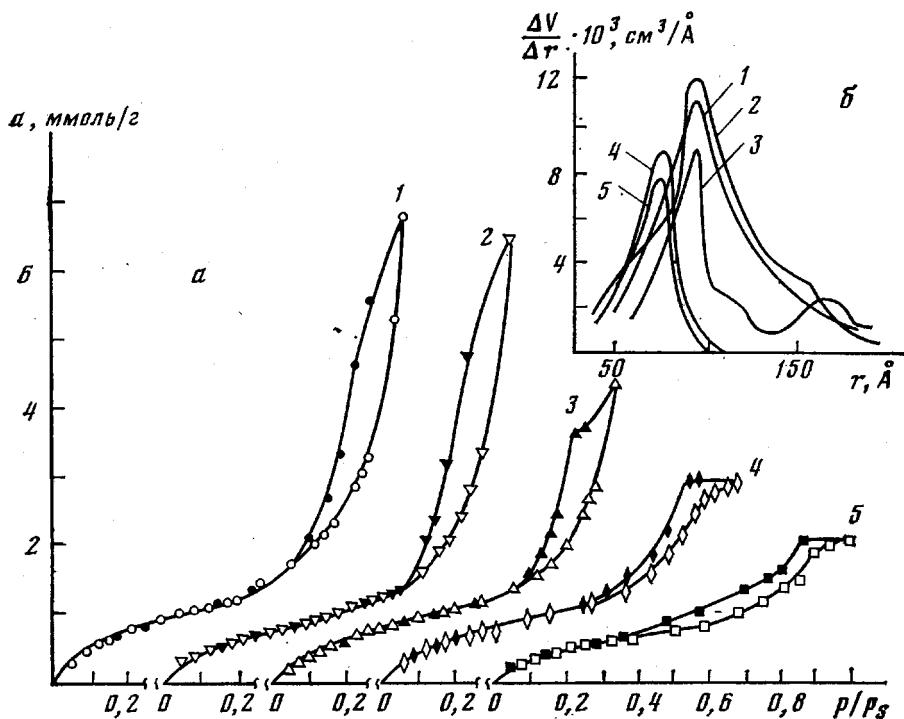


Рис. 1

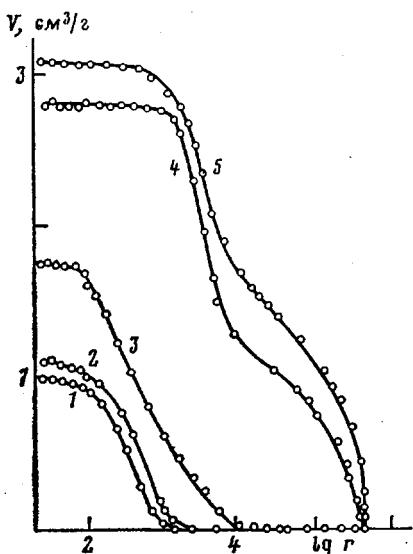


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции на-
ров гексана (а) и дифференци-
альные кривые распределения
объемов пор по эквивалентным
радиусам (б) на катионитах
Солоза К-0/40 (1), 6/40 (2),
30/40 (3), 40/40 (4) и 50/40 (5).
Черные точки – десорбция

Рис. 2. Интегральные ртутно-
порометрические кривые рас-
пределения объемов пор по эк-
вивалентным радиусам для
сорбентов Солоза К. Обозна-
чения те же, что и на рис. 1

ление пор по размерам для сорбентов с высоким содержанием гидрофобного компонента заметно более широкое, чем для сорбентов с низким содержанием БМА; в последних крупные поры, «не работающие» при сорбции гексана, практически отсутствуют.

Возрастание объема макропор (т. е. пор с r более $1000-2000 \text{\AA}$) с увеличением содержания БМА подтверждается данными ртутно-порометрических исследований, результаты которых приведены на рис. 2. Существование двух точек перегиба на интегральных ртутно-порометрических кривых для сорбентов Солоза К-40/40 и Солоза К-50/40 свидетельствует об их сложной бипористой структуре. В то же время следует отметить,

что данные ртутной порометрии не свидетельствуют о наличии переходных пор с радиусами менее 100 Å в этих сорбентах, что противоречит результатам сорбционных исследований. Этот факт свидетельствует о том, что применяемые при ртутно-порометрических исследованиях давления вызывают разрушение структуры сорбентов, и, следовательно, этот метод в данном случае не может считаться корректным для количественной оценки размеров пор. Тем не менее величины суммарного объема пор,

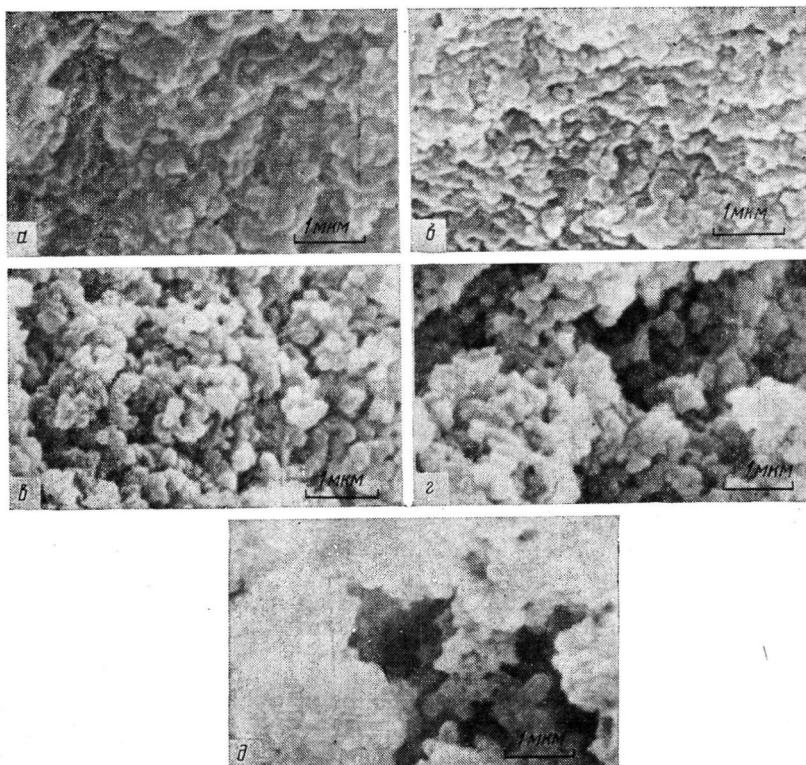


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки рельефа поверхностей катионитов Солоза К-0/40 (a), 6/40 (b), 30/40 (c), 40/40 (e) и 50/40 (d).
×10 000

измеренные сорбционным методом, методом плотностей и ртутной порометрии, удовлетворительно согласуются (таблица).

Электронно-микроскопические фотографии исследованных сорбентов Солоза К представлены на рис. 3. Видно, что структура всех сорбентов образована из первичных элементов (глобул) с размерами 1500–3000 Å. Поры в катионитах, содержащих менее 30 мол. % БМА (рис. 3, a–c), представляют собой пространства между глобулами, а так как глобулы имеют практически один и тот же размер, эти сорбенты являются изопористыми. Иной характер обнаруживает структура сорбентов с содержанием БМА более 30 мол. %, где наряду с первичными глобулами и межглобулярной пористостью (первичная пористость) появляются ассоциаты полимеризационных глобул и макропоры между такими ассоциатами (вторичная пористость). Размер таких ассоциатов, по данным электронной микроскопии, 30 000–40 000 Å (рис. 3, e, d). По-видимому, ассоциация глобул и приводит к снижению преобладающего радиуса пор r_{\max} с 90 до 70 Å при переходе от образца Солоза К-0/40 к образцу Солоза К-50/40, уменьшению $s_{\text{уд}}$ и W_s .

Вероятной причиной, обуславливающей образование ассоциатов и более крупных пор при введении большого количества гидрофобной компоненты, является ухудшение при этом термодинамического свойства сополимеров к растворителю и их микровысаживание [9]. Это подтверждают представленные на рис. 4 зависимости объемного коэффициента набухания K от состава сорбентов для воды и используемой при синтезе водно-органической смеси.

Изменение объемного коэффициента набухания K с составом сорбентов для воды и для водно-органической смеси показано на рисунке 4.

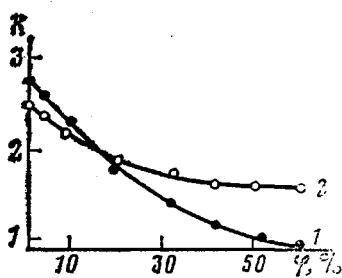


Рис. 4. Зависимости объемного коэффициента набухания K в воде (1) и в водно-органической смеси, используемой для синтеза (2), от состава сорбентов Солоза К при 343 К

с размерами, близкими к размерам пор, полученные данные имеют важное значение для выбора схем выделения, очистки белков и т. п.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов Е. Л., Малько Е. И., Думпс Ю. Я., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2139.
2. Тагер А. А., Цилипогкина М. В. Успехи химии, 1978, т. 47, № 1, с. 155.
3. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Киселева А. В., Древинга В. П. М.: Изд-во МГУ, 1973, с. 108.
4. Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979, с. 454.
5. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976, с. 512.
6. Физико-химическое применение газовой хроматографии / Под ред. Киселева А. В., Иогансена А. В., Сакодынского К. И., Сахарова В. М., Яншина Я. И., Карнаухова А. П., Буяновой Н. Е., Куркчи Г. А. М.: Химия, 1973, с. 193.
7. Плаченов Т. Г. Ртутная порометрическая установка П-3М. Методические указания. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1971, с. 6.
8. Комаров В. С. Адсорбенты и их свойства. Минск: Наука и техника, 1977, с. 95.
9. Тагер А. А., Цилипогкина М. В., Маковская Э. Б., Люстгартен Е. И., Пашков А. Б., Лагунова М. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 2370.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
2.II.1983

Всесоюзный научно-исследовательский
институт особо чистых биопрепаратов