

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541 (64+12.034)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЮ
ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА**Сударева Н. Н., Нестеров В. В., Мальцев В. Г., Боймираев А. С.,
Беленский Б. Г.

На примере поливинилпирролидона исследовали возможности фракционирования полидисперсных полимеров с помощью мембранный ультрафильтрации при программировании давления. Показано, что ультрафильтрация является эффективным методом фракционирования образцов, для которых $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 3$. Результативное фракционирование узкодисперсных образцов ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 2$) требует тщательного выбора условий эксперимента. Обнаружен экстремальный характер влияния давления на фракционирующую способность мембран.

Эффективность использования препаратов поли-N-винилпирролидона (ПВП) в медицине зависит от ММ полимера. Например, очень высокомолекулярный полимер плохо выводится из организма, а низкомолекулярный токсичен [1]. Таким образом, фракционирование ПВП – важная и актуальная задача.

Надежный метод фракционирования полимеров – эксклюзионная жидкостная хроматография (ЭЖХ). Однако применение ЭЖХ для исследования водорастворимых полимеров всегда представляло известные трудности, во-первых, из-за отсутствия узкодисперсных охарактеризованных стандартов и, во-вторых, из-за повышенной адсорбционной активности этих полимеров. В настоящее время известно лишь несколько работ по анализу ПВП с помощью ЭЖХ [2–4]. При этом в работе [2] используют в качестве сорбента сильно набухающие дексстрановые гели (сефадекс G-200 и G-100), что ставит под сомнение плодотворность использования хроматографической системы с точки зрения получения воспроизводимых результатов. В работе [3] ЭЖХ проводили на новом специальном сорбенте TSK-PW фирмы «Toya Soda» (Япония) в водно-солевых растворах. И, наконец, в работе [4] была предпринята попытка хроматографировать ПВП на стирагелях и силанизированных макропористых стеклах в ДМФА. Однако в последней работе не удалось получить универсальную калибровочную зависимость для ПВП, ПЭО, полиакриловой кислоты и полистиролсульфонатов натрия.

Для целей фракционирования полимеров может быть применен метод мембранный фильтрации, широко используемый для очистки и концентрирования природных и синтетических веществ [5]. Этот метод, обладающий благодаря простоте и производительности несравненно большими, чем ЭЖХ, препартивными возможностями, уступает ему в селективности. В литературе существует мнение, что успешное фракционирование при однократной ультрафильтрации возможно лишь при различии в ММ разделяемых веществ не менее чем на порядок [6].

Для большинства гибкоцепных полимеров характерна молекулярная полидисперсность. В литературе описано исследование фильтрации полидисперсных полимеров с целью их возможного фракционирования при помощи постадийной ультрафильтрации через несколько мембран одного или различных типов [7]. В работах [7, 8] на примере ультрафильтрации дексстранов было показано, что при повышении давления в фильтрат проходят все более высокомолекулярные фракции полимера. При этом полимерные фракции охарактеризованы интегральными величинами – характеристической вязкостью [7] и \bar{M}_{SD} [8].

Цель настоящей работы – исследование возможности фракционирования полидисперсных полимеров при помощи фильтрационных методов, а именно рассмотрено влияние давления на перераспределение молекулярных масс ПВП в ходе однократной ультрафильтрации.

Эффективность действия мембраны характеризуют коэффициентом задержания R , определяемым в виде

$$R = 1 - c_p / c_m, \quad (1)$$

где c_p и c_m – концентрации в фильтрате и на поверхности мембраны соответственно. Развитая к настоящему времени теория ультрафильтрации [9–12], подтвержденная экспериментально [13, 14], рассматривая фильтруемые молекулы в виде жест-

Таблица 1

Характеристики использованных ультрафильтрационных мембран

Мембрана	Производитель	Средний радиус пор, Å	Предел фильтруемой ММ
Рипор 1	НПО «Биохимреактив»	200	—
Рипор 2	»	150	—
УАМ 100	ВНИИСС	100	2 000 *
УАМ 200	»	200	30 000 *
СК 20	«Nuclepore» (США)	—	20 000 **
СК 1	»	—	1 000 **

* На основании данных работы [23].

** По данным фирмы-производителя [24].

ких сфер, предсказывает повышение коэффициента задержания с увеличением скорости потока (или давления).

Поведение гибкоцепных молекул при транспорте через поры мембранны отличается от поведения жестких сфер [15–17]. При ультрафильтрации умеренных и разбавленных растворов гибкоцепных полимеров наблюдается реаустирирующее уменьшение коэффициента задержания при увеличении давления [18–20]. Теоретическое рассмотрение поведения макромолекулярного клубка, движущегося в условиях поперечного градиента скорости [21], показывает, что степень деформации гибкоцепных макромолекул вблизи пор мембранны и внутри них повышается при увеличении средней скорости потока. Если рассматривать фильтрацию гибкоцепных макромолекул с позиций упомянутой теории ультрафильтрации [9–12], можно предположить превалирующий эффект изменения размеров клубка за счет деформации по сравнению с ростом коэффициента задержания при увеличении давления. В результате коэффициент задержания будет уменьшаться с повышением давления.

В случае глобулярных белков деформации под действием градиента скорости не происходит. Этот факт был подтвержден экспериментально при исследовании ферментативной активности некоторых белков, поскольку эта функция чутко реагирует на изменение конформации белковых макромолекул [22].

Использовали два образца ПВП: сравнительно узкодисперсный препарат ПВП I, синтезированный в водно-аммиачном растворе при инициировании H_2O_2 [1], и широкодисперсный образец с $M_w = 1,6 \cdot 10^6$. Водные растворы ПВП с концентрацией 0,1% предварительно фильтровали через микрофильтры GS-0,22 фирмы «Millipore» (США). Процесс ультрафильтрации однократный; проводили его на ячейке ФМ-02. Объем раствора 200 мл (исходного), диаметр мембранны 64 мм. Эксперименты при различных давлениях проводили на одной и той же мембранны, отмывая ее от раствора ПВП до нулевой концентрации в фильтрате и повторяя опыт при тех же исходных условиях (за исключением давления).

Сравнительные характеристики мембран приведены в табл. 1.

Размер пор отечественных мембран определяли по протеканию воды, используя формулу Пуазейля [25]. Мембранны СК 20 и СК 1 представляют собой композитные структуры, поэтому для них средний размер пор не определяли. Коэффициент задержания мембран для ПВП определяли по формуле (1), в которой величину c_m заменили на концентрацию ПВП в концентрате c_b . Концентрацию раствора определяли спектрофотометрически при длине волны $\lambda = 214$ нм. Выбранные условия эксперимента: скорость вращения мешалки $\omega = 12$ об/с, отношение объема фильтрата к исходному объему $V_f/V_0 = 0,7$, обеспечивает минимальное искажение результатов за счет концентрационной поляризации, т. е. примерное равенство величин c_b и c_m [26].

Для контроля изменения молекулярно-массового распределения ПВП в процессе ультрафильтрации использовали ЭЖХ. Хроматографическая система включала стандартные микростирагелевые колонки с пористостью 10^3 , 10^4 и 10^6 Å и элюент ДМФА. Выбор в качестве элюента ДМФА оправдан потому, что не требуется специального температурного контроля при ЭЖХ ввиду слабой зависимости характеристической вязкости ПВП в ДМФА от температуры [27].

Калибровку хроматографических колонок проводили с использованием узкодисперсных ПС фирмы «Waters – Millipore» (США – Франция), а также фракций ПВП, полученных методом дробного осаждения в системе хлороформ – серный эфир [1]. Калибровочные зависимости для использованной хроматографической системы представлены на рис. 1.

При построении зависимостей 2 и 3 на рис. 1 использовали следующие выражения для характеристической вязкости ПС и ПВП в ДМФА при 25°:

$$[\eta]_{\text{ПС}} = 3,32 \cdot 10^{-4} M^{0,6} \quad (2)$$

$$[\eta]_{\text{ПВП}} = 5,49 \cdot 10^{-4} M^{0,55} \quad [27] \quad (3)$$

$$[\eta]_{\text{ПВП}} = 7,3 \cdot 10^{-5} M^{0,6} \quad [4] \quad (4)$$

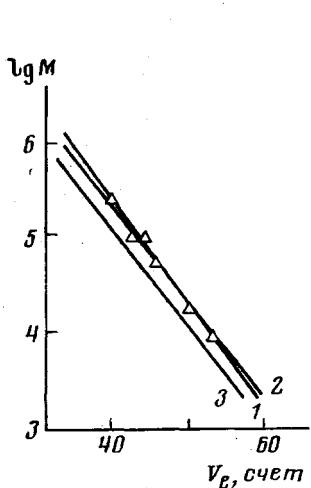


Рис. 1

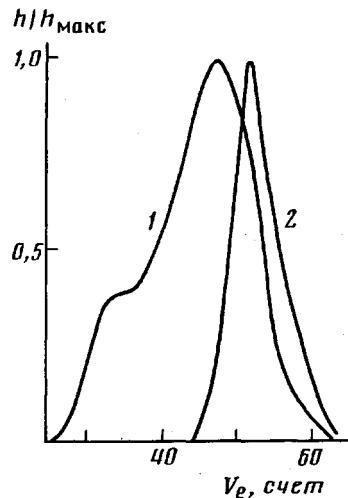


Рис. 2

Рис. 1. Калибровочные зависимости для системы трех колонок в ДМФА: 1 – калибровка по ПС-стандартам; 2 – калибровка для ПВП, найденная из универсальной калибровки при использовании формул (2) и (3); точки – экспериментальные значения для ПВП-фракций; 3 – калибровка для ПВП, найденная из универсальной калибровки при использовании формул (2) и (4)

Рис. 2. Приведенные к одной высоте хроматограммы образца ПВП с $M_w = 1,6 \cdot 10^6$ (мембрана УАМ 200, $p = 2$ атм): 1 – исходный, 2 – фильтрат

Поскольку зависимость 2 на калибровочном графике (рис. 1) удовлетворяет экспериментальной проверке, уравнение (3) мы использовали при расчете ММР и средних молекулярных масс ПВП.

ММР рассчитывали по стандартной программе на ЭВМ.

Используя в качестве исходного образца раствор широкодисперсного ПВП, можно получить достаточно узкую полимерную фракцию в фильтрате в одном ультрафильтрационном эксперименте (рис. 2). Действительно, для исходного образца ПВП величина M_w была $1,6 \cdot 10^6$, а $M_w/M_n = 5$. Величина M_w фильтрата составила $1,2 \cdot 10^4$, а $M_w/M_n = 1,4$. Сравнительно небольшая доля фильтрата ($\sim 5\%$) может представить практически значимую величину при выборе соответствующих масштабов фильтрации и увеличения ее кратности.

Результаты, представленные на рис. 3, подтверждают в основном известные из литературы закономерности поведения гибкоцепных макромолекул при прохождении пор мембранны под воздействием увеличивающихся давлений. Однако вид зависимостей для наиболее мелкопористых мембран УАМ 100 и СК 1 (кривые 1, 2) позволяет сделать важное предположение о том, что уменьшение коэффициента задержания с ростом давления зависит прежде всего от соотношения размера пор и

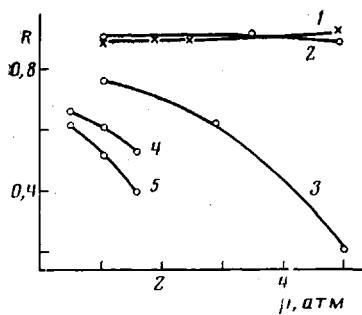


Рис. 3

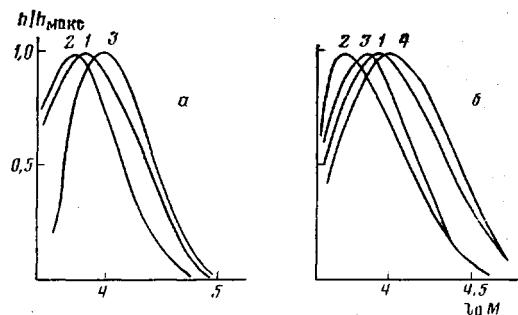


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость коэффициента задержания мембран по отношению к раствору ПВП I от давления: 1 – УАМ 100, 2 – СК 1, 3 – СК 20, 4 – Рипор 2, 5 – Рипор 1

Рис. 4. ММР исходного образца ПВП I и фракций, полученных при фильтрации через мембранны СК 20 (а) и УАМ 100 (б). а: 1 – исходный; также концентрат, $p = 490$ кПа (5 атм); также фильтрат, $p = 294$ кПа (3 атм); 2 – фильтрат, $p = 294$ кПа (3 атм); 3 – концентрат, $p = 294$ кПа (3 атм); б: 1 – исходный; 2 – фильтрат, $p = 59$ кПа (0,6 атм); 3 – фильтрат, $p = 147$ кПа (1,5 атм); также фильтрат, $p = 294$ кПа (3 атм); 4 – концентрат, $p = 490$ кПа (5 атм)

Таблица 2

Средние ММ и полидисперсность образцов, полученных при фильтрации ПВП I через мембрану СК 20 при различных давлениях

Образец ПВП I	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$p, \text{ кПа}$
Исходный	20,3	8,8	2,36	—
Фильтрат	12,3	6,8	1,81	294
Концентрат	20,8	12,2	1,70	294
Фильтрат	19,8	9,5	2,08	490
Концентрат	21,1	9,9	2,13	490

размера фильтруемых молекул. Очевидно, что даже значительный градиент скорости, возникающий при $p=490$ кПа (~ 5 атм), не способен деформировать гибкоцепные молекулы ПВП настолько, чтобы они прошли сквозь поры мембран УАМ 100 или СК 1. Деформации поровой структуры самих мембран в исследованном диапазоне изменения p не наблюдалось, о чем свидетельствует линейное увеличение проницаемости мембран по воде с ростом давления.

На рис. 4 приведены кривые ММР исходного раствора, фильтратов и концентратов, полученных при фильтрации растворов сравнительно узкодисперсного ПВП I при различных p на мембранных УАМ 100 и СК 20.

В табл. 2 представлены численные значения средних ММ и полидисперсностей образцов, получаемых при фильтрации через мембрану СК 20. Из анализа приведенных данных видно, что значительное изменение ММР наблюдается в области относительно низких значений p . Для мембраны СК 20 (рис. 4, а) различие в ММР фильтрата, концентрата и исходного полимера почти исчезает при $p=490$ кПа (кривая 1), тогда как при $p=294$ кПа (~ 3 атм) помимо сдвига средних ММ фильтрата в низкомолекулярную область и средних ММ концентрата в высокомолекулярную область обнаружено сужение кривых ММР концентрата, т. е. отношения \bar{M}_w / \bar{M}_n по сравнению с исходным образцом в 1,4 раза (табл. 2).

Для мембраны УАМ 100 этот эффект еще более ярко выражен, а именно наибольшее расхождение кривых ММР фильтрата и концентрата реализуется при $p=59$ кПа ($\sim 0,6$ атм). Примечательно, что интегральный коэффициент задержания для этой мембраны практически не меняется в диапазоне изменения $p=0-490$ кПа (0–5 атм) (рис. 3).

Результаты проведенной работы убедительно подтверждают большие потенциальные возможности фракционирования высокомолекулярных соединений с помощью мембранный фильтрации при программировании давления. Разделение по ММ полидисперсных образцов ($\bar{M}_w / \bar{M}_n > 3$) при этом не представляет труда. Фракционирование узкодисперсных полимеров ($\bar{M}_w / \bar{M}_n < 2$) требует более тщательного выбора условий эксперимента. Обнаруженное экстремальное влияние давления на фракционирующую способность мембран – следствие многофакторности процесса фильтрации гибкоцепных полимеров, требующее дальнейшего изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
2. Кирш Ю. Э., Сусь Т. А., Карапутадзе Т. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2774.
3. Hashimoto T., Sasaki M., Aiura M., Kato Y. J. Polymer Sci. Polym. Phys. Ed., 1978, v. 16, № 10, p. 1789.
4. Dubin P. L., Koontz S., Wright K. L. J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed., 1977, v. 15, № 9, p. 2047.
5. Дыгтерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978, с. 277.
6. Tutunjian R. S., Reti A. R. Amer. Inst. Chem. Engng. Symp. Ser., 1978, v. 74, № 178, p. 210.
7. Baker R. W. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, № 2, p. 369.
8. Черкасов А. Н., Половцкий А. Е., Галенко В. С., Жемков В. П., Горелова Л. Ю. Коллоид. журн., 1984, т. 46, № 1, с. 185.
9. Kedem O., Katchalsky A. Biochem. Biophys. Acta, 1958, v. 27, № 2, p. 229.
10. Spiegler K. S., Kedem O. Desalination, 1966, v. 1, № 2, p. 311.
11. Vernitory A., De Bois R., Gassee J. P., Lambert P. P. J. Gen. Physiol., 1973, v. 62, № 4, p. 489.
12. Bean C. P. In: Membranes – a Series of Advances. N. Y.: Marcel Dekker, 1972, v. 1, p. 1.
13. Nakao S., Kimura S. J. Chem. Engng Japan, 1981, v. 14, № 1, p. 32.
14. Сударева Н. Н., Мальцев В. Г., Хребтукова И. А., Зимина Т. М., Беленький Б. Г. Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. семинара «Теория и оборудование для селективного разделения жидких сред с использованием полупроницаемых мембран». Краснодар, 1983, с. 10.
15. Shultz J. S., Valentin R., Choi C. J. J. Gen. Physiol., 1979, v. 73, № 4, p. 49.

16. Bohrer M. P., Patterson C. D., Carroll P. J. *Macromolecules*, 1984, v. 17, № 6, p. 1170.
17. Colton C. K., Satterfield C. N., Lai C. J. *Amer. Inst. Chem. Engng J.*, 1975, v. 21, № 2, p. 289.
18. Baker R. W., Strathman H. J. *Appl. Polymer Sci.*, 1970, v. 14, № 5, p. 1197.
19. Nguen Q. T., Neel J. J. *Membr. Sci.*, 1983, v. 14, № 2, p. 111.
20. Kishihara S., Kamao K., Fujii S., Komoto M. *Membrane*, 1983, v. 8, № 6, p. 365.
21. Takserman-Krozer R. *Bull. Acad. polon. sci. Ser. sci. math., astr., phys.*, 1964, v. 12, № 9, p. 561.
22. Narendranathan T. J., Dunnill P. *Biotechnol. Bioeng.*, 1982, v. 24, № 9, p. 2103.
23. Нестерова О. М. Тез. докл. III Всесоюз. конференции по мембранным методам разделения смесей. Владимир, 1981, т. 1, с. 181.
24. Nuclepore Filtration Products for the Laboratory. Cat. Lab. 50, p. 64.
25. Дыгтерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М. Химия, 1978, с. 94.
26. Сударева Н. Н., Мальцев В. Г., Хребтукова И. А., Беленький Б. Г. Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. семинара «Теория и оборудование для селективного разделения жидких сред с использованием полупроницаемых мембран». Краснодар, 1983, с. 12.
27. Бектурев Е. А., Хазмаумина Р. Э. Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим., 1976, № 5, с. 30.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22.VII.1985

STUDY OF THE PRESSURE EFFECT ON ULTRAFILTRATION OF POLYVINYLPYRROLIDONE

Sudareva N. N., Nesterov V. V., Mal'tsev V. G.,
Boimirzaev A. S., Belen'kii B. G.

Summary

The possibilities of fractionation of polymolecular polymers with the aid of membrane ultrafiltration with programmed pressure have been studied for polyvinylpyrrolidone. The ultrafiltration is shown to be an effective method of fractionation of samples having $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 3$. The fractionation of the samples having $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 2$ requires the accurate choice of the experimental conditions. The extremal character of the pressure effect on the fractionating capacity of membranes is shown.

УДК 541.64:542.943

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРЕМЕННО-ТОКОВОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕНОСА МЕТАЛЛОВ В ИЗОПРЕНОВОМ КАУЧУКЕ, ОКИСЛИЕМОМ НА СПЛАВАХ

Елисеева И. М., Свириденко В. Г., Лин Д. Г.

Метод переменно-токовой вольтамперометрии применен для исследования процесса переноса металлов в изопреновом каучуке, окисляемом на сплавах (латунь, ковар). Установлено, что при контактном окислении в объеме каучука происходит одновременное накопление катализически активных компонентов сплава.

Вольтамперометрический метод позволяет из одной навески определять большое число металлов с чувствительностью, достаточной для большинства случаев [1-3]. Ранее было установлено [4-6], что контактное окисление некоторых полимеров, в том числе каучуков, на катализически активных металлах сопровождается растворением металла и переносом его в объеме полимера. В настоящей работе предпринята попытка обнаружить металл подложки в объеме полизопренового каучука после его контактного окисления на сплавах металлов. Этот вопрос представляет интерес для технологии получения покрытий и клеевых соединений на основе полизопренового каучука, так как растворение каучуком компонентов сплава должно приводить к изменению свойств подложки, в частности адгезионных.

Цель настоящей работы – исследование методом переменно-токовой вольтамперометрии процесса переноса компонентов латуни (меди, цинка) и ковара (cobальт, никель, железо) в объеме полизопренового каучука, окисляемого в контакте со сплавами.

В экспериментах использовали технический полизопреновый каучук (СКИ-3), из которого методом высаждения из 5%-ного раствора в бензоле получали пленки толщиной 50 мкм. Исследовали окисление ненаполненных пленок каучука на под-