

УДК 541(64+183.12):539.2

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СПИВАЮЩЕГО АГЕНТА  
НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА  
КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОННОТ СОЛОЗА К**

Малько Е. И., Тагер А. А., Воробьев В. П., Поживилко К. С.,  
Думпес Ю. Я., Федорова Н. М., Пасечник В. А.

Изучена структура и сорбционные свойства биосорбентов Солоза К в зависимости от содержания спивающего агента. Показано, что спивающий агент наиболее сильно действует на формирование пористой структуры катионитов при содержании его 25–50 мол. %. При этом наблюдается наиболее высокая проницаемость катионитов по белку. Увеличение содержания спивающего агента более 50 мол. % нецелесообразно, так как удельная поверхность, величина сорбционной емкости по белку и взаимодействие с водой уменьшаются.

В работах [1–4] показано, что при синтезе сетчатых сополимеров в растворе увеличение содержания спивающего агента приводит к возрастанию параметров пористой структуры. Авторы связывают этот факт с увеличением жесткости полимерного каркаса и, как следствие этого, с уменьшением усадочных явлений при удалении растворителя из полимеров.

Цель работы – выяснить влияние спивающего агента на параметры пористости и свойства карбоксильных катионитов Солоза К – тройных сополимеров гидрофильного сомономера метакриловой кислоты (МАК), гидрофобного сомономера и спивающего агента N,N'-метилендиакриламида (МДАА).

Сополимеры получали методом радикальной трехмерной сополимеризации в индифферентном растворителе [5], варьируя содержание МДАА от 5 до 100 мол. %, оставляя во всех случаях отношение гидрофильного компонента к гидрофобному постоянным (4:1). Высушивание сополимеров проводили методом инклюдирования [6]. Заключение о структуре исследованных сополимеров делали по данным сорбционного метода, метода тепловой десорбции аргона, метода плотностей, электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния. На основании изотерм сорбции паров *n*-гексана катионитами определяли предельный объем сорбционного пространства  $W_s$  (т. е. объем пор с радиусами менее 100–200 нм); из кривых десорбции рассчитывали дифференциальные кривые объемов пор по эквивалентным радиусам (ДКР). Из данных по определению истинной  $\rho_k$  и кажущейся плотности  $\rho_k$  вычисляли значения суммарного объема пор  $V_2$ , а по разнице  $V_2 - W_s$  определяли объемы макропор  $V_{ma}$  с радиусами больше 200 нм. Подробное описание методов исследования структуры сухих полимеров и методики расчетов параметров пористости приведены в работе [5]. Электронно-микроскопические исследования структуры сухих полимеров проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-35 С фирмы JEOL (Япония).

Измерения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния проводили в интервале 3–80°, используя малоугловую камеру Кратки КСЕ/І фирмы «Anton Paar» (Австрия). Удельную поверхность (рентгенографическую)  $S_{уд}^p$  рассчитывали по уравнению [7]

$$S_{уд}^p = 4c(c-1) \lim_{H \rightarrow \infty} \frac{H^3 I(H)}{\int_0^\infty H I(H) dH}, \quad (1)$$

где  $c$  – объемная концентрация рассеивающей фазы (пор);  $H = 4\pi \sin \varphi / \lambda$  – дифракционный вектор;  $\int H I(H) dH$  – инвариант Порода;  $I(H)$  – экспериментально

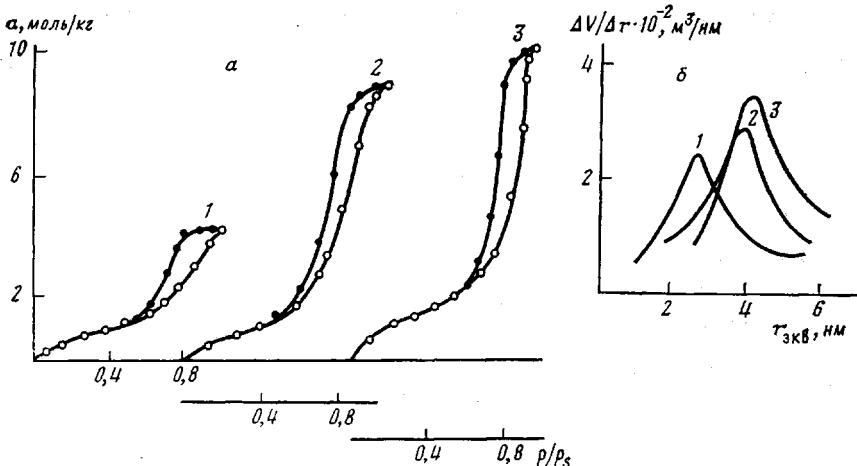


Рис. 1. Изотермы сорбции паров  $n$ -гексана при 298 К (а) и соответствующие им ДКР объемов пор по эквивалентным радиусам (б) для сорбентов Солоза К с содержанием МДАА: 25 (1), 40 (2) и 100 мол.-% (3), находящиеся в  $H^+$ -форме

определенная интенсивность рассеяния после замены угла рассеяния  $\phi$  на параметр  $H$ .

Удельную поверхность раздела фаз набухших катионитов определяли на основании изотерм сорбции  $n$ -нитрофенола (ПНФ) из его водных растворов, по методике, описанной в работе [8].

$$S_{\text{уп}}^{\text{ПНФ}} = a_m \omega N_A, \quad (2)$$

где  $a_m$  — емкость монослоя молекул ПНФ по данным изотерм сорбции;  $\omega$  — площадь, занимаемая молекулой ПНФ в монослое ( $\omega=0,52$  нм<sup>2</sup>).

Емкость сорбции по белку — бычьему сывороточному альбумину (БСА)  $E_{\text{БСА}}$  была определена по методике, описанной в работе [6].

Коэффициенты объемного набухания  $K_n$  рассчитывали как отношение объема набухшего к объему сухого полимера.

Образцы сорбентов были исследованы в водородной и натриевой ионных формах. Синтезированные в  $H^+$ -форме катиониты переводили в  $Na^+$ -форму путем обработки их 0,1 н. раствором  $NaOH$ .

#### Параметры пористой структуры сорбентов Солоза К в зависимости от содержания МДАА

Содержание МДАА, мол.-%	Ионная форма	$S_{\text{уд}}^{\text{МТД}} *$ $10^{-3}$ , м <sup>2</sup> /кг	Объем пор, м <sup>3</sup> /кг			$r$ , нм
			$V_{\Sigma} \cdot 10^3$	$W_s \cdot 10^3$	$V_{Ma} \cdot 10^3$	
5	$H^+$	0,9	0,01	—	—	—
		0,4	0,01	—	—	—
		0,6	0,02	—	—	—
		0,9	0,08	—	—	—
		140	0,63	0,58	0,05	9,0
		430	1,08	0,93	0,15	5,0
		480	1,30	1,15	0,15	4,9
		530	1,30	1,28	0,02	4,8
		470	1,22	1,09	0,13	5,2
		460	1,50	1,39	0,11	6,5
5	$Na^+$	0	0	—	—	—
		0	0	—	—	—
		0,5	0	—	—	—
		0,3	0,02	—	—	—
		122	0,40	0,36	0,04	6,6
		370	0,80	0,75	0,05	4,3
		380	0,80	0,75	0,05	4,2
50		356	0,85	0,73	0,12	4,8

\* Удельная поверхность дегидратированных образцов, определенная методом тепловой десорбции аргона.

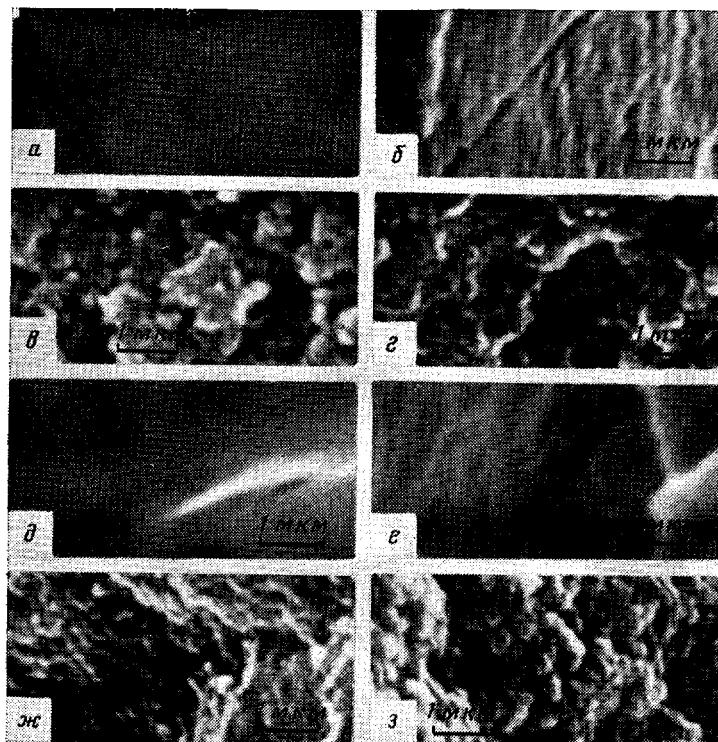


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки рельефа поверхности сухих сорбентов Солоз К с содержанием МДАА: 5 (а, δ), 15 (б, ε), 30 (в, ж), 60 (з), 100 мол.-% (ε). а-з —  $H^+$ -форма; δ-ε —  $Na^+$ -форма ( $\times 6600$ )

На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров *n*-гексана (инертный пар) и ДКР объемов пор по эквивалентным радиусам для сорбентов, содержащих разное количество МДАА. Данные рисунка указывают на следующие закономерности: изотермы имеют вид S-образных кривых с сорбционным гистерезисом; с увеличением количества спивающего агента максимальное количество сорбированного *n*-гексана возрастает; эквивалентные радиусы пор лежат в узком интервале 2–5 нм.

Из таблицы видно, что при содержании МДАА менее 20 мол.-% удельная поверхность образцов не превышает  $1 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ , а суммарный объем пор близок к нулю. В диапазоне содержаний МДАА 20–30 мол.-% параметры пористости критически возрастают. Этот экспериментальный факт согласуется с теорией Душека [10] и работами Самсонова с сотр. [4, 11]. При содержании МДАА более 30 мол.-% суммарный объем пор возрастает незначительно, а удельная поверхность несколько уменьшается, что, по-видимому, связано с уменьшением доли мелких пор.

Приведенные в таблице результаты для сухих катионитов согласуются с электронно-микроскопическими снимками (рис. 2). При малом содержании спивающего агента образцы не пористые (имеют характерный гладкий рельеф поверхности), а начиная с 25 мол.-% МДАА образцы становятся пористыми за счет наличия большого межглобуллярного пространства в них (на снимках фиксируются микроглобулы с размерами 300–500 нм).

Набухшие в воде катиониты мы рассматривали как гетерогенные системы, имеющие поверхность раздела между дисперсной фазой и дисперсной средой. Величину поверхности раздела гидратированных катионитов измеряли с помощью метода сорбции ПНФ и малоугловой рентгенографии. Установлено, что изотермы сорбции ПНФ для всех сополимеров имеют вид Г-образных кривых, напоминающих изотермы Лэнгмюра. На основании полученных данных были рассчитаны величины удельных поверхностей образцов  $S_{уд}^{ПНФ}$ .

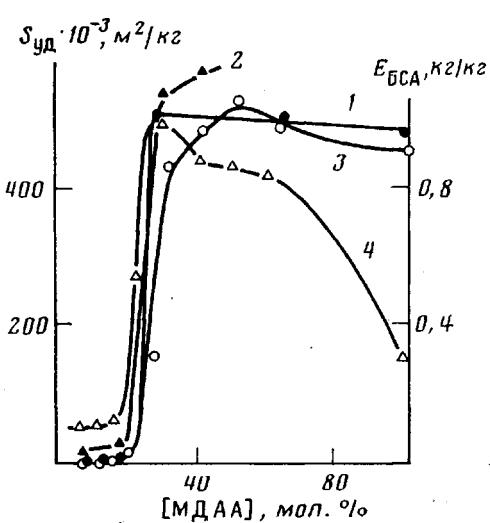


Рис. 3

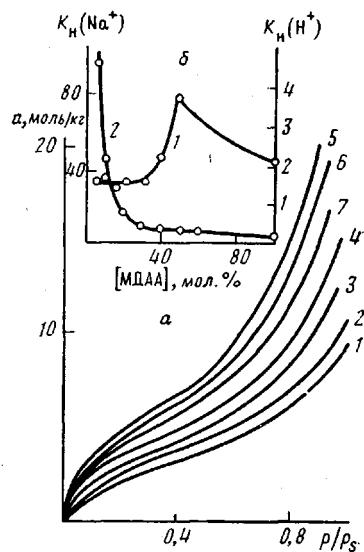


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости  $S_{уд}^{\text{пнф}}$  (1),  $S_{уд}^{\text{пнф}}$  (2),  $S_{уд}^{\text{мтд}}$  (3) и  $E_{БСА}$  (4) для сорбентов Солоза К в  $H^+$ -форме от содержания МДАА

Рис. 4. Изотермы сорбции паров воды при 298 К для сорбентов Солоза К в  $H^+$ -форме с различным содержанием МДАА (а) и зависимость  $K_n$  в воде для сорбентов Солоза К в  $H^+$ - (1) и  $Na^+$ -форме (2), содержащих различное количество МДАА. а: содержание МДАА 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 40 (5), 60 (6) и 100 мол. % (7)

Для всех исследованных образцов катионитов в гидратированном состоянии было зафиксировано диффузное рассеяние рентгеновых лучей под малыми углами: зависимости  $I(H)=f(H^2)$  имели вид монотонно спадающих кривых при увеличении дифракционного вектора  $H^2$ . На основании этих данных с учетом уравнения (1) были рассчитаны значения  $S_{уд}^{\text{пнф}}$ . Зависимости рассчитанных значений удельных поверхностей  $S_{уд}^{\text{пнф}}$  и  $S_{уд}^{\text{пнф}}$  для сорбентов от содержания в них МДАА представлены на рис. 3, на котором также приведена зависимость удельной поверхности сухих катионитов от содержания в них МДАА. Видно, что все кривые имеют одинаковый характер изменения, т. е. величина удельной поверхности как гидратированных образцов, так и сухих в зависимости от содержания спивающего агента в диапазоне 0–20 мол. % изменяется критически, достигая максимального значения, а далее с увеличением спивателя это значение несколько уменьшается. Рис. 3 показывает также, что емкость по белку (кривая 4) симметрична удельной поверхности. Это означает, что «работающими» при сорбции белковых молекул являются не все поры, а только мезопоры с размерами 2–200 нм.

На рис. 4 представлены изотермы сорбции паров воды на сорбентах в водородной форме. Они имеют S-образный характер, что обычно характерно для набухающих пористых полимеров. Количество поглощенной воды изменяется с количеством спивающего агента, во-первых, потому, что это приводит к изменению пористости сорбентов, во-вторых, потому что при этом изменяется степень сшивки, а следовательно, и степень набухания и, в-третьих, потому что изменяется химический состав сополимеров. Наложение этих факторов приводит к немонотонному расположению изотерм сорбции.

Из таблицы следует, что при одинаковом содержании спивающего агента сополимеры в  $Na^+$ -форме обладают меньшей удельной поверхностью, чем сополимеры в  $H^+$ -форме. Это сказывается на их взаимодействии с водой, которое было оценено по сорбции паров воды и коэффициенту набухания  $K_n$ .

Коэффициенты набухания в воде катионитов в  $Na^+$ -форме значительно превышают  $K_n$  для сополимеров в  $H^+$ -форме (рис. 4, б). При этом с уве-

личением количества сшивющего агента в образцах в  $\text{Na}^+$ -форме  $K_n$  закономерно уменьшается. Этот факт подтверждает хорошо известную закономерность: с увеличением степени сшивки степень набухания полимеров уменьшается.

Увеличение  $K_n$  для сорбентов в водородной форме несомненно связано с резким возрастанием параметров пористости этих сорбентов именно в области содержаний МДАА 25–50 мол. %, когда поверхность  $S_{\text{уд}}^{\text{МДА}}$  достигает значения  $530 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ , а суммарный объем пор  $1,28 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ . Резкое увеличение пористости перекрывает влияние степени сшивки.

Таким образом, весь комплекс полученных результатов свидетельствует о том, что наиболее сильно сшивющий агент действует на формирование пористой структуры катионита при его содержании 25–50 мол. %. При этом наблюдается высокая проницаемость катионитов по белку.

Авторы благодарят И. Л. Потокина за помощь при электронно-микроскопических исследованиях, А. Г. Болдырева и Е. Л. Виноградова за проявленный интерес к работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Seidl I., Malinsky I., Dusek K., Heitz W. // Advances Polymer Sci. 1967. V. 5. P. 113.
2. Millar I. R. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1980. № 68. P. 167.
3. Тагер А. А., Пилипушкина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
4. Юрченко В. С., Пасечник В. А., Кузнецова Н. Н., Рожецкая К. М., Соловьева Л. Я., Самсонов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 179.
5. Малько Е. И., Болдырев А. Г., Виноградов Е. Л., Думпис Ю. Я., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1188.
6. Малько Е. И., Виноградов Е. Л., Болдырев А. Г., Думпис Ю. Я., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 12. С. 883.
7. Плавник Г. М. // Адсорбция и пористость. М., 1976. С. 199.
8. Giles C. H., Nakwa S. N. // J. Appl. Chem. 1962. V. 12. № 6. P. 266.
9. Чернова И. А., Юрченко В. С., Писарев О. А., Самсонов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 371.
10. Dusek K. // Polymer Networks. Structure and Mechanical Properties. N. Y.—L., 1971. P. 245.
11. Шагаева Л. К., Кузнецова Н. Н., Елькин Г. Э. Карбоксильные катиониты в биологии/Под ред. Тамсона Г. В. Л., 1979. 261 с.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт особо чистых биопрепаратов

Поступила в редакцию  
29.X.1985

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

#### INFLUENCE OF CONTENT OF THE CROSSLINKING AGENT ON POROUS STRUCTURE AND PROPERTIES OF CARBOXYL CATION-EXCHANGERS SOLOSE K

Mal'ko Ye. I., Tager A. A., Vorob'ev V. P., Pozhivilko K. S.,  
Dumpis Yu. Ya., Fedorova N. M., Pasechnik V. A.

#### Summary

The structure and sorptional properties of Solose K biosorbents have been studied for various contents of the crosslinking agent. The strongest action of the crosslinking agent on the formation of the porous structure of cation-exchangers is observed for its 25–50 mol % content. This value corresponds also to the highest permeability of cation-exchangers towards a protein. An increase of the crosslinking agent content above 50 mol % is not expedient as the specific surface, the sorptional capacity towards a protein and interaction with water are decreased.