

Таблица 2

**Пределы расслаивания смесей и параметры взаимодействия полимеров**

Смесь	$C_c$ , г/дл	$\alpha_{23c}$
ПММА – ПМА	65,0	0,024
ПММА – ПЭА	22,0	0,151
ПММА – ПВА	13,5	0,070

при содержании ПМА до 30 вес.%; взаимодействие контактирующих полимеров в них наибольшее по сравнению с ПЭА и ПВА, они более прозрачны и, как следует из характера концентрационной зависимости плотности, компоненты этих смесей образуют плотную упаковку.

В противоположность этому системы ПММА – ПЭА и ПММА – ПВА термодинамически неустойчивы во всей области составов; полимеры мало взаимодействуют друг с другом, образующиеся смеси имеют меньшую прозрачность и плотность ниже аддитивных значений.

Следовательно, устойчивость и взаимодействие между ПММА и полимерами акрилового ряда уменьшаются по мере роста алкильного радикала в этом ряду, что согласуется с проведенными ранее [8] исследованиями совместимости ПММА с олигомерами акрилового ряда. Однако различие в степени сродства ПММА с ПЭА и ПВА несущественно.

Авторы благодарят Б. П. Штаркмана, А. А. Тагер, В. Н. Кулезнева за обсуждение результатов работы.

Научно-исследовательский институт химии  
и технологий полимеров им. В. А. Каргина  
Уральский государственный университет им. А. М. Горького  
Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
21 IV 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Успехи химии, 42, 1278, 1973.
2. L. Bohn, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 213, 55, 1966.
3. В. И. Алексеенко, Высокомолек. соед., 2, 1449, 1960.
4. А. А. Тагер, Т. Й. Шологович, М. В. Цилиноткина, Высокомолек. соед., A14, 1423, 1972; А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A19, 1659, 1977.
5. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Докл. АН СССР, 224, 634, 1975; Высокомолек. соед., A16, 1919, 1974.
6. Л. С. Крохина, В. Н. Кулезнев, Высокомолек. соед., A20, 1981, 1978; Сб. термодинамика органических соединений, вып. 5, Горький, 1976, стр. 68.
7. R. L. Scott, J. Chem. Phys., 17, 279, 1949.
8. Т. И. Радбиль, И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., B9, 692, 1967.

УДК 541(64+18)

#### КОНКУРЕНТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕРОВ С ПОВЕРХНОСТЬНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

*Анудриева Е. В., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д.,  
Семисотов Г. В.*

Применение синтетических водорастворимых полимеров в качестве носителей биологически активных веществ предполагает необходимость передачи биологически активного вещества от синтетического полимера-носителя на природный полимер, обладающий специфическим средством к биологически активному веществу.

Так, синтетические полиэлектролиты, взаимодействующие с ионами алкилсульфатов в водных растворах [1], выступают как конкуренты с

ферментом пенициллиназой, который ингибируется ионами алкилсульфатов. При этом в зависимости от строения полиэлектролитов возможны как ингибиение, так и активация фермента в присутствии алкилсульфатов [2] в растворах полиэлектролитов. Механизм связывания ионов ПАВ различными полиэлектролитами изучен в работах [3–5].

Исследование конкурентного взаимодействия синтетических и природных полимеров с биологически активными соединениями оказывается весьма актуальным, например, для выбора полимера-носителя и для прогнозирования функционирования связанных с полимером-носителем биологически активных веществ.

Для выявления особенностей химического строения конкурирующих полимеров, проявляющихся при взаимодействии с биологически активными веществами, было изучено конкурентное взаимодействие между полиэлектролитами варьируемого химического строения и дифильными органическими ионами в водных растворах. В качестве полимеров были взяты сополимеры винилпирролидона (ВП) с виниламином (90 : 10) и *N*-алкилвиниламином (BNH<sub>R</sub>), где R=H, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>33</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (90 : 10).

Молекулярные массы исследованных сополимеров составляли (60–80)·10<sup>3</sup>. Получение исследованных сополимеров описано в работе [1]. В качестве дифильных ионов, взаимодействующих с полимером, были выбраны ионы алкилсульфатов строения C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OSO<sub>3</sub>Na, C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>OSO<sub>3</sub>Na. Для изучения конкурентного взаимодействия полимеров с низкомолекулярным веществом в таких системах мы использовали метод поляризованной люминесценции [6] и меченный сополимер винилпирролидона с *N*-алкилвиниламином (ВП–BNH<sub>2</sub>)<sup>\*</sup> с ковалентно присоединенной люминесцирующей меткой. В качестве люминесцентной метки в исследуемый сополимер вводили диметиламинонафталинульфамидную группу (одна метка на 125 звеньев сополимера). Получение меченых сополимеров описано нами в работе [1].

Взаимодействие ионов алкилсульфатов с полимером проявляется в изменении внутримакромолекулярной подвижности цепей, связывающих ионы алкилсульфатов [1]. Нами были изучены [1] закономерности этих изменений и получены калибровочные зависимости внутримолекулярной подвижности сополимеров и обратной величины поляризации люминесценции 1/*P* раствора меченого сополимера (ВП–BNH<sub>2</sub>)<sup>\*</sup> от доли  $\beta = [\text{AC}]/[\text{BNH}_2]$  ([AC]<sup>\*</sup> – концентрация ионов, присутствующих в растворе сополимера, и [BNH<sub>2</sub>] – концентрация звеньев виниламина в молях). По изменению внутримолекулярной подвижности сополимера и параметра поляризованной люминесценции величины 1/*P* для исследуемого раствора можно судить об изменении доли ионов алкилсульфатов, взаимодействующих с полимером-носителем  $\beta'$  или с полимером-конкурентом  $\beta''$  при добавлении полимера-конкурента в раствор полимера-носителя и алкилсульфата. Весьма существенно, что при использовании метода поляризованной люминесценции изучаемый компонент, участвующий в конкурентном взаимодействии, легко выделяется с помощью люминесцирующей метки среди других компонентов в многокомпонентной полимерной системе.

Для изучения конкурентного взаимодействия по калибровочным зависимостям  $\frac{1}{P}$  ( $\beta$ ) (рис. 1) мы оцениваем долю ионов алкилсульфата  $\beta'$ , взаимодействующих с полимером-носителем в присутствии полимера-конкурента, при различном содержании в растворе полимера-конкурента или при различных соотношениях  $\gamma = [\text{BNH}_R]/[\text{BNH}_2]$  полимера-носителя и полимера-конкурента.

Зависимости  $\beta'(\gamma)$  получены для эквимольного соотношения ионов алкилсульфата и BNH<sub>2</sub>-звеньев полимера-носителя, т. е.  $\beta = [\text{AC}]/[\text{BNH}_2] = 1$ . Легко видеть, что в этом случае  $\gamma = [\text{BNH}_R]/[\text{AC}]$  – отношение мольного содержания BNH<sub>R</sub>-звеньев полимера-конкурента и ионов алкилсульфата в растворе. Зависимости  $\beta'(\gamma)$  для растворов алкилсульфата и полимера-

\* AC – алкилсульфаты.

носителя в присутствии полимера-конкурента получены для различных полимеров-конкурентов и представлены на рис. 2. Анализ этих зависимостей позволяет разделить полимеры BNHR, конкурирующие с полимером ВП - BNH<sub>2</sub> за взаимодействие с ионами алкилсульфата, на две группы, обозначенные А и Б, по резко различающемуся характеру конкурентного взаимодействия. К группе А относятся полимеры, конкурирующие за взаимодействие с ионами алкилсульфата при малых начальных долях вводимого в раствор полимера-конкурента, к группе Б - полимеры-конкуренты, действие которых проявляется лишь при больших значениях  $\gamma$  ( $\gamma \geq 1$ ). При этом доля ионов алкилсульфата, взаимодействующих с полимером-носителем, в присутствии полимера-конкурента группы А уменьшается плавно с увеличением  $\gamma > 0$ , а в присутствии полимера-конкурента группы

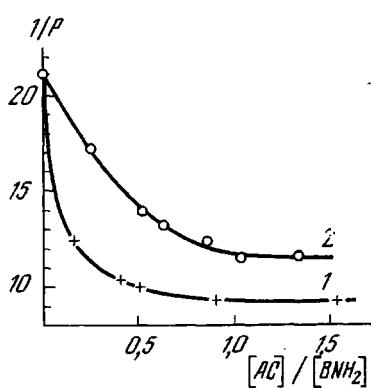


Рис. 1

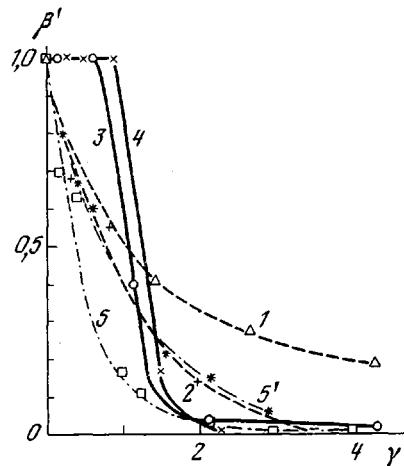


Рис. 2

Рис. 1. Калибровочная зависимость обратной величины люминесценции  $1/P$  меченого сополимера (ВП- $BNH_2$ )\* от содержания алкилсульфата в водном растворе при  $25^\circ$  для  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$  (1) и  $C_{16}H_{33}OSO_3Na$  (2). Здесь и на рис. 2 концентрация полимера  $0.5 \text{ мг/мл}$ , pH 6.6

Рис. 2. Зависимости  $\beta' = [AC]/[BNH_2]$  от  $\gamma$  для  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$  (1-5) и  $C_{16}H_{33}OSO_3Na$  (5') после введения в водный раствор полимера-конкурента ВП- $BNHR$ , где R=H (1),  $C_8H_{17}$  (2),  $C_{12}H_{25}$  (3),  $C_{16}H_{33}$  (4),  $CH_2C_6H_5$  (5) и  $CH_2C_6H_5$  (5')

Б - кооперативно. К группе А относятся полимеры-конкуренты строения ВП - BNHR (90 : 10) (R=H,  $C_8H_{17}$ ,  $CH_2C_6H_5$ ), к группе Б - сополимеры ВП - BNHC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> и ВП - BNHC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>. Анализ структуры и внутримолекулярной подвижности всех исследованных сополимеров [1] показывает, что к группе А относятся полимеры-конкуренты, внутримолекулярная подвижность которых мало отличается от внутримолекулярной подвижности полимера-носителя. Времена релаксации  $\tau_w$ , характеризующие внутримолекулярную подвижность этих сополимеров, составляют соответственно 22 и 20 нсек. К группе Б относятся полимеры-конкуренты, внутримолекулярная подвижность которых существенно заторможена ( $\tau_w = 67$  или 126 нсек) по сравнению с внутримолекулярной подвижностью полимера-носителя ( $\tau_w = 20$  нсек). Уменьшение внутримолекулярной подвижности полимера указывает на увеличение числа или изменение природы внутримакромолекулярных контактов. Последнее играет существенную роль в изменении характера конкурентного взаимодействия с ионами алкилсульфатов в растворах полимера-носителя.

Таким образом, на основании определения внутримолекулярной подвижности конкурирующих полимеров строения ВП - BNHR и сопоставления ее с внутримолекулярной подвижностью полимера-носителя ионов

алкилсульфата ВП – BNH<sub>2</sub> можно предсказать конкурентную способность сополимера в ряду сополимеров рассматриваемого строения, характер конкурентного взаимодействия (плавный, кооперативный) и зависимость конкурентного взаимодействия от соотношения концентраций полимера-носителя и полимера-конкурента.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
24 IV 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ануфриева, Е. Ф. Панарин, В. Д. Паутов, М. В. Соловский, Г. В. Семисотнов, Высокомолек. соед., А19, 1329, 1977.
2. Е. Ф. Панарин, Г. Е. Афиногенов, О. П. Горбунова, Антибиотики, 1977, № 6, 502.
3. А. Б. Зезин, Н. Ф. Бакеев, М. М. Фельдштейн, Высокомолек. соед., Б14, 279, 1972.
4. M. M. Breuer, J. D. Robb, Chem. Ind., 1972, N 13, 530.
5. М. М. Фельдштейн, А. Б. Зезин, Молек. биол., 8, 142, 1974.
6. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скорогодов, Высокомолек. соед., А14, 1432, 1972.

УДК 541.64:539.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ МЕТОДОМ ФОТОУПРУГОСТИ В ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ МЕХАНИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Грищенко А. Е., Мызников В. Г., Афонин С. Н.,  
Дайнека Ю. Б., Сказка В. С.

Кинетические и релаксационные свойства полимеров зависят от подвижности цепи как единого целого, движения сегментов полимерной молекулы друг относительно друга, вращения боковых групп. В кристаллизующихся полимерах появляются дополнительные процессы, связанные с плавлением, полиморфными превращениями, взаимодействием кристаллической и аморфной фаз и т. д. [1].

Для исследования релаксационных свойств полимеров привлекаются различные методы. Однако каждый из них чувствителен лишь к небольшой группе перечисленных механизмов [2, 3]. Вследствие этого имеющиеся литературные данные часто носят противоречивый характер, что вызывает необходимость дальнейших исследований с привлечением новых методов.

Целью настоящей работы является изучение релаксационных свойств полиэтилена методом фотоупругости в постоянном и осциллирующем механических полях.

В работе изучали образцы полиэтилена высокого давления, приготовленные в виде пленок толщиной 0,03 см. Исследовали временные зависимости двойного лучепреломления ПЭ при включении и выключении постоянного растягивающего напряжения в области температур, превышающих температуру плавления ПЭ ( $T > 105^\circ$ ). Кроме того, при комнатной температуре изучали зависимости двойного лучепреломления  $\Delta n$  от частоты  $v$  осциллирующего механического напряжения, приложенного к пленке. Постоянное напряжение подавали на образец с помощью рычажных весов, а переменное – с помощью электромагнитного генератора механических колебаний.

Двойное лучепреломление определяли или с помощью полутеневого компенсатора Брэйса (изучение временных зависимостей), или методом фотоэлектрической регистрации интенсивности  $I$  света, прошедшего через исследуемый образец и поляризационные призмы с использованием лазера ЛГ-56 в качестве источника света [4, 5]. В последнем случае предполагалось, что  $\Delta n \sim I^2$ .