

Таким образом, на основании проведенных исследований была показана возможность регулирования скорости сополимеризации, состава и молекулярных масс образующихся сополимеров изменением полярности растворителя.

Казахский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
11 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Ш. Курманалиев, Ш. С. Тульбаев, Е. М. Шайхутдинов, Т. М. Мухаметкалиев, В сб. Химия и химическая технология, Алма-Ата, 1977, вып. 21, стр. 93.
2. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Полимеризация ионизующихся мономеров, «Наука», 1975.
3. И. Н. Назаров, В. Я. Райгородская, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 5, 504, 1949.
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
5. Р. У. Бейсенова, Кандидатская диссертация, Алма-Ата, Казахский гос. ун-т, 1977.
6. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
7. О. Ш. Курманалиев, Е. М. Шайхутдинов, Ш. С. Тульбаев, М. Е. Ермаганбетов, Р. У. Бейсенова, Материалы международного симпозиума по макромолекулярной химии, т. 2, Ташкент, 1978, стр. 76.

УДК 541.64:542.953

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ГИДРАЗИДОВ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОТВЕРЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОДИЕНДИГИДРАЗИДОВ И ДИЭПОКСИДОВ

Кочетов Д. П., Гриценко Ф. Р., Грищенко В. К.

В предыдущей работе [1] был проведен теоретический анализ влияния добавок бифункциональных удлинителей цепи на формирование и свойства полимеров, получаемых сополиприсоединением реагентов, один из которых имеет парные зависимые группы. Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке выведенных уравнений гель-точки, гель-золь-соотношения и плотности узлов химической спшивки.

Изучали систему олигоизопредигидразид $M_n=2100$ (ОИГ) и диглицидиловый эфир 4,4'-диоксидифенилпропана (ДГЭД), в качестве бифункционального удлинителя использовали смесь гидразидов C_{18} -кислот кастронового масла (ГКМ). Методика получения и характеристики ОИГ и ДГЭД приведены в работе [2], где также были рассмотрены основные закономерности реакции и показано, что из трех потенциально способных к взаимодействию с эпоксидными группами протонов гидразидной группы реагируют только два в β -положении.

ГКМ получали гидразинолизом кастронового масла гидразин-гидратом при 70–80° в течение 5 час. Из горячего водного раствора при охлаждении выпадали белые хлопья, которые отжимали и несколько раз перекристаллизовывали из воды и бензола для отделения от глицерина, непрореагировавших гидразин-гидрата и кастронового масла, а также гидразидов низкомолекулярных кислот. Получен белый кристаллический продукт, т. пл. 54–55°, содержание гидразидных групп $16,5 \pm 0,1\%$.

Кинетику реакций изучали калориметрическим методом; определение гель-точки проводили вискозиметрическим методом в ячейках по типу Хенпилера и контролировали по появлению гель-фракции [2]. Эффективную плотность узлов химической спшивки определяли по сжатию набухших в бензole образцов [3] при помощи модифицированного прибора для определения твердости резины ТШР. Содержание золь-фракции в полимерах определяли экстрагированием предварительно измельченных образцов бензолом в аппарате Сокслетта, выбор бензола обусловлен растворимостью индивидуальных компонентов, набухаемостью полученных полимеров и отсутствием побочных реакций. Разница в параллельных определениях составляла 0,05–0,15% в зависимости от абсолютной величины золь-фракции. Образцы для определения плотности узлов химической спшивки и содержания золь-фракции делали в виде цилиндров диаметром и высотой по 6 мм в фторопластовых формах; время отверждения выбирали в два раза больше, чем по калориметрическим данным. Температура реакции 110°.

Уравнения гелеобразования, плотности узлов химической сшивки и содержания золь-фракции в полимерах в качестве аргументов содержат не только общую степень завершенности реакции, но и конверсию групп различного типа. Поэтому, прежде чем приступить к изучению гелеобразования и свойств полимеров, необходимо было определить относительную активность гидразидных групп, принадлежащих ОИГ и ГКМ. Для этого была исследована кинетика их взаимодействия с избытком ДГЭД в растворе бензилового спирта (так как в ГКМ имеются гидроксильные группы), было найдено, что группы ГКМ активнее, чем в ОИГ, отношение эффективных констант скорости первого присоединения $k_2'/k_1'=1,3\pm0,2$. Взаимосвязь между удельными превращениями исходных гидразидных групп ОИГ (p_1') и ГКМ (p_2') определяется из уравнения для параллельных реакций [4]

$$1-p_2' = (1-p_1')^{\alpha_i/\gamma_i} \quad (1)$$

Превращение замещенных гидразидных групп (p_i'') связывается с превращением исходных групп для каждого (i -го) компонента (ОИГ и ГКМ) уравнениями последовательно-параллельных реакций [4]

$$(1-p_i'') = \frac{(1-p_i')}{a_i p_i'} [1 - (1-p_i')^{\alpha_i}], \quad (2)$$

где $\alpha_i=\gamma_i-1$, $\gamma_i=k_i''/k_i'$ – соотношение констант второго и первого присоединения эпоксида к соответствующей гидразидной группе.

Соотношения между удельными превращениями групп ОИГ и ГКМ, общим превращением гидразидных групп и превращением эпоксидных групп определяются из материального баланса

$$p_i^0 = \frac{p_i' + p_i' p_i''}{2}; \quad p_0^0 = \rho_1 p_1^0 + (1-\rho_1) p_2^0; \quad p_0 = r p_0^0, \quad (3)$$

где ρ_1 – эквивалентная доля групп, принадлежащих ОИГ от общего количества гидразидных групп в смеси, r – отношение гидразидных и эпоксидных эквивалентов.

Уравнение гель-точки в рассматриваемой системе имеет следующий вид [1]:

$$1 - \frac{r p_0^0}{\rho_1 p_1^0 + (1-\rho_1) p_2^0} [\rho_1 p_1^0 (2 p_1^0 + p_1'') + (1-\rho_1) p_2' p_2''] = 0 \quad (4)$$

В предположении, что как для ОИГ, так и для ГКМ соблюдается одинаковое отношение констант второго и первого присоединения $\gamma_1=\gamma_2=0,3$ [2], был проведен расчет гель-точки в рассматриваемой системе при различных ρ_1 и r . Результаты расчета приведены в табл. 1, в которой также представлены экспериментальные данные и результаты расчета по уравнениям, которые не учитывают разницу в активности гидразидных групп ОИГ и ГКМ (5) [1] и для случайного сшивания при одинаковой активности всех групп (6) [5]

$$1 - r p_0^0 (2 \rho_1 p_0^0 + p_1'') = 0 \quad (5)$$

$$1 - r (p_0^0)^2 (f_{cp}-1) = 0 \quad (6)$$

Как видно, разница в расчетных значениях, полученных по уравнениям (4) и (5) невелика и результаты опытного определения гель-точки в пределах, близких к ошибке опыта, могут быть описаны без учета разницы в активности групп ОИГ и ГКМ.

Так как реакция после гель-точки становится диффузионно-контролируемой и возрастают пространственные затруднения, а на глубоких стадиях реагируют в основном группы, связанные с сеткой, то, как показано в работе [6], в рассматриваемой системе конверсия реакционноспособных групп может не достигать 100%. По калориметрическим данным практи-

Таблица 1

**Результаты расчета и определения гель-точки при сополиприсоединении
ОИГ и ДГЭД в присутствии ГКМ**

ρ	r	Степень завершенности реакции в гель-точке				Предельная степень завершенности реакции *	
		расчет по уравнениям			опытное значение		
		(4)	(5)	(6)			
1	1,00	—	0,622	0,577	0,618±0,003	0,920	
0,75	1,00	0,690	0,680	0,633	0,687±0,003	0,925	
0,5	1,00	0,770	0,761	0,707	0,768±0,003	0,948	
0,25	1,00	0,864	0,857	0,815	0,872±0,0035	0,985	
0,15	1,00	0,920	0,912	0,872	0,930±0,004	1,000	
0,5	0,6	0,930	0,924	0,912	0,927±0,004	1,000	
0,5	0,8	0,838	0,830	0,790	0,840±0,0035	0,978	
0,5	1,25	0,908	0,900	0,790	0,910±0,0035	0,990	
0,5	1,40	0,951	0,943	0,835	0,945±0,004	1,000	

* По калориметрическим данным.

Таблица 2

Результаты расчета и определения параметров отверженных полимеров на основе ОИГ и ДГЭД с добавками ГКМ

ρ	r	w_s , % (найдено)	p_0^0 оп или rp_0^0 оп* (расчет по w_s)	$v_e/v \cdot 10^4$		
				расчет при 100%-ной конверсии ($p_0^0=1$)	расчет при $p_0^0=p_0^0$ оп	найдено
1,00	1,00	0,0	—	7,16	—	5,52
0,75	1,00	0,15	0,952	6,16	4,92	5,04
0,50	1,00	0,52	0,966	4,78	3,50	3,42
0,25	1,00	4,11	0,974	2,84	1,42	1,51
0,15	1,00	8,05	0,980	1,96	0,73	0,78
0,50	0,60	47,70	1,00	0,13	0,13	0,43
0,50	0,80	9,00	0,993	1,76	1,74	2,82
0,50	1,25	9,97	0,998	0,78	0,78	1,14
0,50	1,40	38,80	1,00	0,08	0,08	0,35

* В зависимости от того, какой из компонентов взят в избытке.

чески полностью реакция проходит только в тех случаях, когда исходное соотношение гидразидных и эпоксидных групп отлично от эквивалентного или при малой концентрации спивающего агента (табл. 1).

Однако следует отметить, что при дальнейшем прогревании полимера возможно некоторое повышение конверсии, которое невозможно определить калориметрически. Ранее нами было показано, что для определения степени завершенности реакции можно использовать опытные значения золь-фракции и по ним при помощи зависимости содержания золь-фракции от превращения обратным пересчетом находить степень завершенности реакции [7]. Результаты определения золь-фракции и расчета по ним степени превращения по зависимостям, приведенным в работе [1], представлены в табл. 2.

Если сравнить результаты калориметрического определения степени превращения и расчет по золь-фракции, то видно, что при прогревании в общем завершенность реакции несколько увеличивается (следует отметить, что это разные образцы).

В табл. 2 представлены результаты расчета и опытного определения плотности узлов химической спивки. Расчет проводили при помощи зависимостей, полученных в работе [1] по уравнению

$$v_e/v = C_{\text{эиг}} [2x_{4,4} + x_{3,4}], \quad (7)$$

где $x_{3,4}$ и $x_{4,4}$ — вероятность того, что произвольно выбранная молекула ОИГ окажется связанный с тремя и четырьмя «бесконечными» цепями. Наблюдается хорошее соответствие опытных результатов с расчетными данными при найденных значениях конверсии при $r \approx 1$ и всех значениях ρ . При неэквивалентных соотношениях опытные результаты тем сильнее отличаются от расчетных, чем больше отклонение от эквивалентности. Причем, опытные значения плотности узлов химической спивки даже превышают максимальные возможные в данных системах значения (при полностью завершенной реакции).

Такие расхождения невозможно объяснить увеличением плотности узлов спивки за счет зацеплений междуузловых сегментов, вероятность которых увеличивается с увеличением длины сегмента, так как при введении удлинителя больших расхождений не наблюдается. По-видимому, увеличение опытных значений плотности узлов спивки при неэквивалентных соотношениях реагентов обусловлено зацеплением между узлами массивных конечных фрагментов.

Институт химии
высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
17 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Кочетов, Высокомолек. соед., A22, № 7, 1980.
2. Д. П. Кочетов, Ф. Р. Гриценко, В. К. Грищенко, Ю. Л. Спирин, Высокомолек. соед., A21, 2171, 1979.
3. E. R. Cluff, E. K. Gladding, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
4. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1974.
5. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 1941.
6. Н. С. Ениколов, Препринты, Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, ИХФ АН СССР, 1977, стр. 87.
7. Д. П. Кочетов, Ф. Р. Гриценко, В. К. Грищенко, Ю. Л. Спирин, Высокомолек. соед., A22, 29, 1980.

УДК 541(64+183.12)

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПАНКРЕАТИЧЕСКОЙ РИБОНОКЛЕАЗЫ С НАТРИЕВОЙ СОЛЬЮ ДЕКСТРАНСУЛЬФАТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

**Фролов В. И., Пономарева Р. Б., Меленевский А. Т.,
Самсонов Г. В.**

Взаимодействие белков с полимерными электролитами имеет главным образом электростатическую природу. Исследование деталей механизма комплексообразования белковая глобула — полион предстаетственный интерес как с точки зрения физической химии биополимеров, так и с точки зрения практических приложений, поскольку в результате такого взаимодействия можно изменять катализитические и биологические свойства ферментов в полимерном комплексе [1, 2].

Кабанов с сотр. [3] методом скоростной седиментации исследовал стехиометрию комплексов бычьего сывороточного альбумина с кватернизованным поли-4-винилпиридином в зависимости от соотношения компонентов. Кондуктометрическое изучение комплексообразования между полианионами и поликатионами выполнено Михаэлисом с сотр. [4].