

трической проницаемости этих образцов стабильно в интервале 300—500 К. Выше этой температуры наблюдается рост диэлектрической проницаемости, что обусловлено переходом их в высокоэластичное состояние. Это подтверждает вид кривых $\operatorname{tg} \delta$. Уменьшение ϵ' при температурах выше T_c , очевидно, может быть связано либо со спиванием блок-сополимеров по двойной связи, либо с увеличением интенсивности теплового движения сегментов цепи, что приводит к затруднению ориентационной поляризации диполей. Если на зависимостях $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для блок-сополимеров на основе дихлорангидрида II и ОСФ имеются асимметричные α -пики, то для образцов на основе дихлорангидрида I и ОСФ на этих зависимостях появляются два максимума, что связано, по-видимому, с наличием двух видов релаксаторов в полимерах. Более низкотемпературный α -процесс, очевидно, обусловлен сегментальной подвижностью более «гибкого» компонента (ОСФ), а второй процесс — с размораживанием сегментальной подвижности более «жесткого» компонента.

Указанные выше свойства полученных блок-сополимеров позволяют использовать их в качестве тепло- и термостойких конструкционных и электроизоляционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Виноградова С. В., Сторожук И. П., Валецкий П. М., Соколов Л. Б., Микитаев А. К., Аскадский А. А., Кочергин Ю. С., Слонимский Г. Л.; Широкова Л. Б., Небосенко Л. Ф., Журавлев Н. Д. А. с. 622823 (СССР). Опубл. в Б. И., 1978, № 33.
2. Микитаев А. К., Коршак В. В., Шустов Г. Б. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2558.
3. Лактионов В. М., Журавлева И. В., Павлова С. А., Рафиков С. Р., Салазкин С. Н., Виноградова С. В., Кульков А. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 330.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 437.
5. Соколенко В. И., Дорофеев В. Т. А. с. 595289 (СССР). Опубл. в Б. И., 1978, № 8, с. 91.

Институт высокомолекулярных соединений Кабардино-Балкарского государственного университета

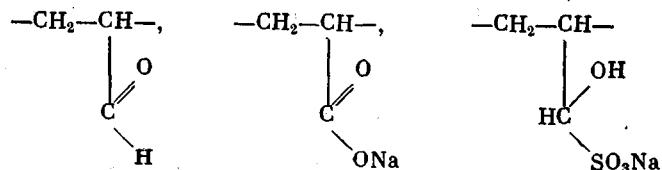
Поступила в редакцию
1.II.1983

УДК 541.64:547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ БИСУЛЬФИТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРОЛЕИНА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

*Анненкова В. З., Анненкова В. М., Романькова Н. П.,
Воронков М. Г.*

Ранее сообщалось о получении полиэлектролитов на основе сополимеров акролеина с акриловой кислотой, обладающих антикоагулянтной активностью и состоящих из следующих структурных фрагментов [1, 2]:



Для более детального изучения свойств полимера представляло интерес исследование его полидисперсности и установление зависимости антикоагулянтной активности от ММ фракций.

Бисульфитные производные сополимеров акролеина с акриловой кислотой (БПС) получали по методике [1].

Фракционирование БПС проводили методом дробного осаждения из водного раствора при $20 \pm 0,1^\circ$. Для осаждения использовали диоксан. БПС в количестве 5,576 г растворяли в 300 мл воды в колбе емкостью 2 л. После полного растворения полимера в колбу при постоянной температуре и перемешивании вводили по каплям осадитель до появления исчезающего помутнения, затем, перемешивая, нагревали раствор до 25° , при этом БПС не переходил в раствор. Длительное отстаивание и центрифугирование не приводило к выделению осадка, поэтому к исходному раствору БПС добавляли диоксан до появления хлопьев. Затем оставляли раствор для выделения высокомолекулярной фракции.

Характеристические вязкости растворов БПС определяли на вискозиметре Уббелоде в воде при 25° , расчет вели по уравнению Фуосса — Штрауса [3].

БПС растворимы только в воде, что затрудняет их фракционирование. Осаждение полимера из раствора возможно ацетоном, пропиоловым спиртом, пиридином и диоксаном. Но только применение диоксана дает последовательное выделение фракций полимера из раствора с постоянным уменьшением ММ, сохраняющих при этом растворимость в воде.

Всего было получено пять фракций, отличающихся по характеристической вязкости. Фракции, близкие по составу и характеристической вязкости, объединяли. Таким образом получили четыре фракции, которые в дальнейшем исследовали. При определении характеристической вязкости исходного полимера и фракций I—III наблюдается аномальная зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора (рисунок, кривые 1—4), что характерно для полиэлектролитов. Определение характеристической вязкости проводили с помощью эмпирического уравнения Фуосса — Штрауса. Для фракции IV такой аномальной зависимости не наблюдается, что обусловлено ее низкой ММ.

В таблице даны результаты фракционирования, состав и свойства БПС.

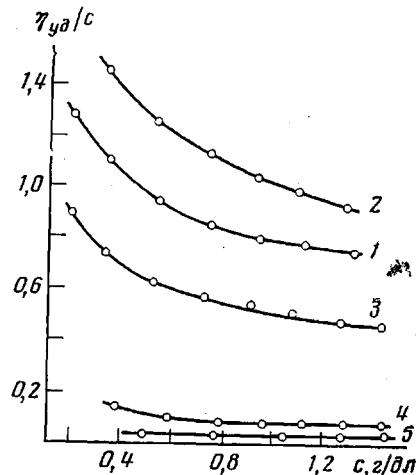
Несмотря на сложность осаждения, сумма масс фракций $\sum m_i$ 5,4898 г; потери полимера при осаждении составляли 1,55%, т. е. фракционирование можно считать удовлетворительным [4].

По данным таблицы, $\sum w_i[\eta]_i = 2,658$, тогда как характеристическая вязкость исходного БПС составляет 2,273. Это указывает на потерю самых низкомолекулярных фракций, что наиболее вероятно в методе фракционирования дробным осаждением.

Наибольший выход наблюдается для фракции I; очевидно, она и определяет свойства БПС. Эта фракция имеет близкое к исходному БПС значение токсичности ($LD_{50} = 177$ мг/кг, для исходного БПС $LD_{50} = 267$ мк/кг) и одинаковую температуру начального разложения 248° .

Из таблицы видно, что фракции неоднородны по химическому составу: фракция III наиболее обогащена сульфогруппами. Очевидно сульфированию в сополимере подвергаются прежде всего фракции с низкой ММ. Это можно объяснить различной реакционной способностью высокомолекулярных соединений и их низкомолекулярных аналогов, которая зависит от ряда факторов [5]: пространственного эффекта, электронных взаимодействий с участием соседних групп и т. д. Кроме того, на реакционную способность сополимера оказывает влияние электростатическое взаимодействие, так как в растворе этот сополимер, как отмечено выше, проявляет свойства полиэлектролита.

Все полученные фракции и исходный полимер исследованы на антикоагулянтную активность. При фракционировании не удалось выделить БПС, антикоагулянтная активность A которого превышала бы активность исходного сополимера. Из таблицы видно, что фракции I и II имеют антикоагулянтную активность, близкую к исходному БПС, а фракции III и IV значительно ей уступают.



Концентрационная зависимость приведенной вязкости: 1 — исходный БПС, 2 — фракция I, 3 — II, 4 — III, 5 — IV

Сравнение антикоагулянтной активности и состава фракций показывает, что количество сульфогрупп не определяет однозначно активность полимера. Так, фракция III, имеющая максимальное количество сульфогрупп (таблица), по активности значительно уступает фракциям I и II.

**Результаты фракционирования БПС дробным осаждением
и некоторые свойства фракций**

Исследуемые фракции	Содержание фракции w , вес. доли	[η], дл/г	Элементный состав, %			A, ед/мг	$A \cdot w$
			C	H	S		
Исходный полимер		2,273	31,66	4,90	7,52	16,8	-
I	0,741	3,401	35,52	5,32	3,96	20,0	14,8
II	0,065	1,733	37,99	5,78	3,84	16,0	1,0
III	0,451	0,133	17,34	2,21	13,81	5,2	0,8
IV	0,043	0,034	16,48	2,71	5,85	3,0	0,1

Следовательно, ММ полимера является также фактором, определяющим антикоагулянтную активность.

Интересные данные были получены при сравнении значения антикоагулянтной активности исходного БПС (16,8 ед/мг) с суммой активностей всех фракций $\Sigma A \cdot w$ (16,7 ед/мг), вычисленной с учетом их содержания и равной активности исходного полимера. При этом фракции с низкой антикоагулянтной активностью, доля которых в полимере мала, не будут, очевидно, влиять на активность БПС. Поэтому для практического применения и дальнейшего исследования фармакологических свойств БПС нецелесообразно выделять узкие фракции или синтезировать монодисперсные полимеры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романькова Н. П., Анненкова В. З., Анненкова В. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 616.
2. Анненкова В. З., Угрюмова Г. С., Платонова А. Т., Анненкова В. М., Казимировская В. Б., Романькова Н. П., Воронков М. Г. Хим.-фарм. ж., 1982, № 4, с. 54.
3. Моравец Г. М. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967, с. 281.
4. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.-Л.: Химия, 1964, с. 144.
5. Платэ Н. А., Литмонович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 8.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
3.II.1983

УДК 541.64:547.322:539

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА
С ВИНИЛИДЕНХЛОРИДОМ В РАСТВОРАХ**

**Панчешникова Р. Б., Бродько Л. С., Монаков Ю. Б.,
Петренко П. И., Яновский Д. М., Минскер К. С.**

Сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом (ВХ – ВДХ) широко используют в виде водных дисперсий и растворов для производства волокон, пленок и покрытий. Свойства этих сополимеров в растворах практически не изучены.