

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	[ $\eta$ ], 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.

Настоящая работа посвящена исследованию свойств химически однородных сополимеров винилхлорида с винилиденхлоридом методами светорассеяния, седиментации и вискозиметрии. Наряду с измерением средневесовой молекулярной массы  $\bar{M}_w$ , как одной из важнейших физико-химических характеристик вещества, были изучены зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  и второго вириального коэффициента  $A_2$  от  $\bar{M}_w$ , а также влияние состава сополимерных продуктов на величину степени набухания  $\alpha$ , длину сегмента Куна  $A$  и параметра заторможенности внутреннего вращения вокруг единичной связи  $\sigma$ .

В качестве объектов исследования использовали химически однородные сополимеры ВХ — ВДХ с содержанием 10, 15, 42 мол. % ВДХ. ВХ — ВДХ-10 и ВХ — ВДХ-15 получали сусpenзионной полимеризацией (326 К) мономеров в присутствии перекиси лаурата и метицеллюлозы при соотношении мономеры:  $\text{H}_2\text{O} = 1 : 2$ . ВХ — ВДХ-42 синтезировали эмульсионной полимеризацией смеси мономеров с использованием в качестве инициатора персульфата аммония (0,2 вес. % по отношению к количеству мономеров) и в качестве эмульгатора — алкилмонасульфонат натрия (2 вес. % от содержания воды) при соотношении мономеры: водная фаза = 1 : 1,5. Однородность состава обеспечивали дробным дозированием ВДХ по специальной программе [1].

Образцы фракционировали методом дробного осаждения гексаном из 0,5%-ного раствора полимера в ТГФ. Средний состав фракций определяли элементным анализом.

Определение средневесовой ММ проводили для ВХ — ВДХ-15 и ВХ — ВДХ-42 методом светорассеяния, а для ВХ — ВДХ-10 — методом приближения к седиментационному равновесию Арчибальда [2]. В качестве растворителя использовали ТГФ. Температура измерений  $298 \pm 0,1$  К.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли в вискозиметре Уббелоде при малом напряжении сдвига. Все экстраполяции выполняли аналитически методом наименьших квадратов. Методики фракционирования, а также определения  $[\eta]$ , констант

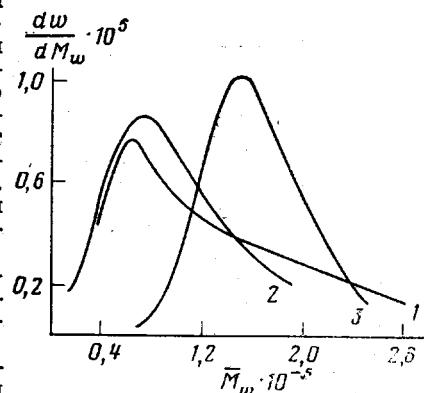


Рис. 1. Дифференциальные кривые ММР для ВХ—ВДХ-10 (1), ВХ—ВДХ-15 (2) и ВХ—ВДХ-42 (3)

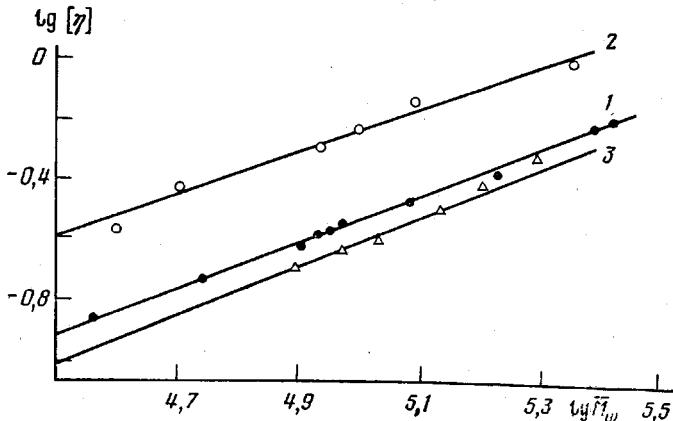


Рис. 2. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg \bar{M}_w$  для фракций сополимеров ВХ—ВДХ в ТГФ: 1 — ВХ—ВДХ-10; 2 — ВХ—ВДХ-15; 3 — ВХ—ВДХ-42

Хаггинса  $K_x$ ,  $\bar{M}_w$  и вторых вириальных коэффициентов  $A_2$  приведены в работах [2, 3].

Фракционирование изученных сополимеров показало, что средний состав фракций отличается не более чем на  $\pm 2\%$ . Дробное осаждение при-

вело к разделению сополимеров по ММ (табл. 1), причем полимерные продукты обладали широким мономодальным распределением (рис. 1). Степень полидисперсности образцов  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,8\pm0,2$ .

На рис. 2 представлена зависимость  $\lg[\eta]$  от  $\lg \bar{M}_w$  в ТГФ для фракций сополимерных продуктов ВХ — ВДХ с содержанием 10, 15 и 42 мол. % ВДХ. Для изученных образцов эти зависимости представляют собой прямые, которые аппроксимируются соотношениями типа Куна — Марка —

Таблица 1

Характеристики фракций сополимеров

Фракция, №	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$A_2 \cdot 10^4$	[η] при 25°, дл/г		$\bar{K}_X$		$\frac{A_2 \cdot M}{[\eta]}$
			ТГФ	цикло- гексанон	ТГФ	цикло- гексанон	
<u>ВХ — ВДХ-10</u>							
1	2,63	—	0,53	0,51	0,28	0,38	—
2	2,53	—	0,52	—	0,33	—	—
3	—	—	0,40	—	0,30	—	—
4	1,72	—	0,37	0,32	0,29	0,40	—
5	1,21	—	0,30	0,27	0,32	0,42	—
6	0,91	—	0,25	0,24	0,29	0,40	—
7	0,86	—	0,24	—	0,33	—	—
8	0,81	—	0,22	0,20	0,27	0,40	—
9	0,55	—	0,17	0,16	0,29	0,39	—
10	0,35	—	0,14	—	0,31	—	—
11	—	—	0,13	—	0,30	—	—
Исходный образец	0,94	—	0,26	0,25	0,30	0,38	—
<u>ВХ — ВДХ-15</u>							
1	2,23	4,49	0,88	0,86	0,32	0,40	1,14
2	—	—	0,83	—	0,28	—	—
3	—	—	0,77	—	0,33	—	—
4	1,21	7,04	0,71	0,68	0,29	0,37	1,20
5	0,99	6,00	0,56	0,54	0,30	0,38	1,06
6	—	—	0,52	—	0,30	—	—
7	—	—	0,47	—	0,31	—	—
8	0,50	9,10	0,37	0,36	0,30	0,39	1,23
9	0,39	6,20	0,26	0,24	0,30	0,38	0,93
10	—	—	0,25	—	0,29	—	—
11	—	—	0,18	0,15	0,31	0,37	—
Исходный образец	0,85	5,23	0,48	0,47	0,30	0,38	0,93
<u>ВХ — ВДХ-42</u>							
1	—	—	0,60	—	0,26	—	—
2	1,87	3,96	0,58	0,54	0,23	0,30	1,27
3	1,56	4,01	0,50	0,47	0,25	0,28	1,25
4	—	—	0,34	—	0,22	—	—
5	1,33	2,68	0,29	0,27	0,24	0,27	1,22
6	—	—	0,26	—	0,23	—	—
7	1,07	2,80	0,24	0,22	0,22	0,30	1,25
8	0,93	2,59	0,19	0,17	0,24	0,30	1,27
9	0,79	2,60	0,16	0,15	0,23	0,32	1,28
10	—	—	0,13	—	0,24	—	—
Исходный образец	1,41	3,10	0,34	0,31	0,22	0,30	1,28

Хаувинка (табл. 2). Значение показателя  $a$  в уравнении Марка — Хаувинка в диапазоне молекулярных масс  $2,63 \cdot 10^4$ — $0,35 \cdot 10^5$  в сочетании со значениями степени набухания  $\alpha$  и приближением  $A_2 M / [\eta]$  к единице (табл. 1) свидетельствует о том, что макромолекулы сополимеров ВХ — ВДХ образуют в растворе гауссовы непроницаемые клубки.

Значения  $\alpha > 1$  говорят о хорошем качестве растворителей ТГФ и циклогексанона. Значение константы Хаггинаса  $\bar{K}_x$  в ТГФ меньше, чем в циклогексаноне. Это обстоятельство в сочетании с большими значениями  $[\eta]$  в ТГФ свидетельствует о том, что ТГФ является лучшим растворителем, чем циклогексанон для изученных сополимеров.

Известно, что результаты измерений, проведенных не в  $\theta$ -точке, можно привести к «идеальным» условиям, когда макромолекула подвергается лишь локальным напряжениям, обусловленным особенностями геометрической структуры связей и заторможенностью вращения вокруг отдельных связей, если воспользоваться экстраполяционными методами [5].

Для расчета невозмущенных размеров макромолекул может быть применено уравнение Флори  $(\bar{h}_e^2/M) = (\bar{K}_e/\Phi)^{2/\alpha}$  [4]. Значение  $K_e$  полу-

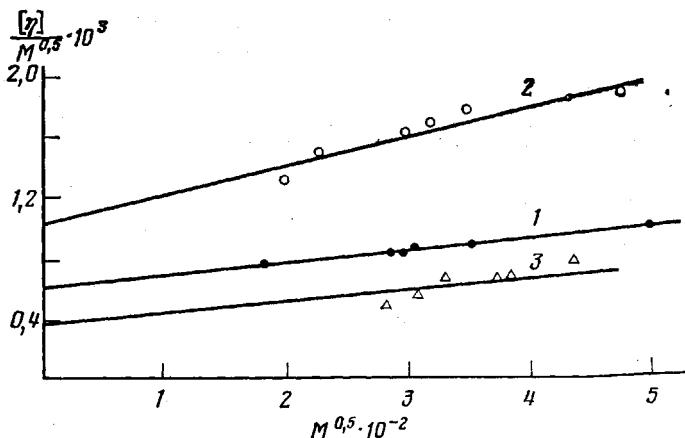


Рис. 3. Зависимость  $[\eta] \cdot M^{-\frac{1}{2}}$  от  $M_w^{1/2}$  для BX-BDX-10 (1), BX-BDX-15 (2) и BX-BDX-42 (3)

ли, используя экстраполяцию Фиксмана – Штокмайера [6], основанную на модели гауссова непроницаемого клубка (рис. 3):  $[\eta]/M^{0.5} = K_e + 0.51 B \cdot M^{0.5}$ . На основе этого уравнения рассчитана длина статистического сегмента Куна  $A$ , характеризующая равновесную гибкость макромолекул (табл. 2). Значения сегмента Куна для исследованных сополимеров

Таблица 2  
Константы уравнения  $[\eta] = KM^\alpha$ , конформационные параметры и степень набухания для сополимеров BX – BDX

Полимер	$[\eta] = KM^\alpha$ в ТГФ при 298 К		$[\eta] = KM^\alpha$ в циклогексаноне при 298 К		$A, \text{ \AA}$	$\sigma$	$\alpha_{\text{ср}}$	
	$K \cdot 10^4 \pm 4, \%$	$\alpha \pm 4, \%$	$K \cdot 10^4 \pm 4, \%$	$\alpha \pm 4, \%$			ТГФ	цикло- гексанон
ПВХ [4]								
BX – BDX-10	0,86	0,70	1,38	0,78	29,6	2,8	1,12	1,11
BX – BDX-15	2,24	0,68	1,63	0,64	12,1	1,79	1,17	1,16
BX – BDX-42	0,24	0,80	3,67	0,63	17,0	2,12	1,27	1,23

меньше значений  $A$  для линейных карбоцепных полимеров (для ПВХ  $A=29,6 \text{ \AA}$  [6], для ПЭ  $A=20,8 \text{ \AA}$  [7]), что обусловлено большей гибкостью макромолекул BX – BDX.

Результаты по определению  $\sigma$  (табл. 2) также свидетельствуют о термодинамической гибкости макромолекул сополимеров BX – BDX.

Таким образом, полученные гидродинамические и конформационные характеристики позволяют заключить, что макромолекулы сополимеров ВХ – ВДХ обладают высокой термодинамической гибкостью и образуют в растворе гауссовые непроницаемые клубки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С.; Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М.: Наука, 1982, с. 52.
2. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
3. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова Н. И., Изюмников А. Л. Инструкция по методам определения молекулярного веса полимеров, фракционированию и определению молекулярно-весового распределения. М.: Гос. комитет по химии при Госплане СССР, 1963. 246 с.
4. Flory P. Y. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Acad. Press, 1953.
5. Тимофеева Г. И., Молодцова Е. Д., Ронова И. А., Павлова С.-С. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 286.
6. Цветков В. И., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.
7. Chiang R. J. Polymer Sci., 1959, v. 36, № 130, p. 91.

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
21.III.1983

Институт химии Башкирского филиала  
АН СССР

УДК 541(64+183.12):539.2

#### МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИ-1-БУТИЛ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНИЙБРОМИДА С АНИОННЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Александровская С. А., Третьякова А. Я., Барабанов В. П.

Анионные ПАВ широко применяются в качестве эмульгаторов синтетических латексов. Адсорбционные слои ПАВ, возникающие на поверхности латексной частицы в процессе эмульсионной полимеризации, во многом определяют свойства, технологические характеристики и устойчивость латексов. В настоящее время изучаются возможности использования различных высокомолекулярных соединений, в том числе полиэлектролитов, в качестве модифицирующих добавок, стабилизаторов, коагулянтов для синтетических латексов [1]. Однако в литературе практически не освещено влияние взаимодействия полимеров с адсорбционными слоями эмульгатора на изменение устойчивости латексов. Вместе с тем сведения о такого рода взаимодействиях позволяют более полно представить процессы, происходящие в латексах при действии полимерных добавок.

В ряде работ показано, что взаимодействие полиэлектролитов с ПАВ протекает по электростатическому и гидрофобному механизмам и приводит к образованию комплексов [2–5], причем характер взаимодействия определяется как природой функциональных групп и ионизацией в растворе, так и дифильностью взаимодействующих компонентов. Было исследовано взаимодействие полиэлектролитов катионного характера – поли-1-бутил-2-метил-5-винилпиримидинийбромида (ПВПБ), обладающего коагулирующим действием на латекс ПС [6], с ПАВ – калиевыми солями ка-