

и приводит к резкому уменьшению средних ММ. Установлено, что тенденция к деструкции при модификации НМПЭ азотной кислотой усиливается с ростом длины олигомерных молекул исходных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блинов Н. Н., Карпова С. Г., Попов А. А., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 12, с. 917.
2. Гарун Я. Е., Турчин Г. В., Главати О. А., Лабуза И. В. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 368.
3. Prechner R., Panaris R., Benoit H. Makromolek. Chem., 1972, B, 156, p. 39.
4. Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2152.
5. Будтов В. П., Поляков З. Н., Гутин Б. Л., Беляев В. М., Пономарева Е. Л. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1212.
6. Фахрутдинов Р. З., Кожинова И. А., Солодова Н. Л., Халилов Ф. У. В кн.: Химическая технология переработки нефти и газа. Казань: КХТИ, 1984, с. 41.
7. Бальтенас Р. А., Бальтене Я. Ю., Кевялайнес З. К. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1466.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
20.XII.1984

УДК 532.72:541.64

ДИФФУЗИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИАМИДЕ ПА-12

Разумовский Л. П., Арцис М. И., Заиков Г. Е.

Данная работа — продолжение проводившихся ранее исследований диффузии органических веществ в полиамиде ПА-12. Выбор системы ПА-12 — изо-пропанол был продиктован следующими соображениями. Изучение диффузии воды, метанола, этанола в ПА-12 [1] показало, что зависимость нулевого коэффициента диффузии D^0 от размеров диффундирующих молекул подчиняется уравнению [2]

$$D^0 = \frac{D_1}{\sigma^\gamma (n+1-p)^\gamma (n+1)}, \quad (1)$$

которое при $p=0$ принимает вид

$$D^0 = \frac{D_1}{(n+1)^{\gamma+1}}, \quad (2)$$

где D_1 — коэффициент диффузии первого члена гомологического ряда (воды), равный $4 \cdot 10^{-9}$ см²/с [1]; γ — постоянная системы, равная 1,85; n — количество $\text{CH}_2(\text{CH}_3)$ -групп в молекуле; p — число разветвлений в молекуле; σ — относительное увеличение площади поперечного сечения при наличии у молекулы боковых групп; для изо-спиртов $\sigma=1,75$ [3].

Представляло интерес выяснить справедливость уравнения (1) для оценки D^0 спиртов изо-строения в ПА-12. Кроме того, определив значения доступности f , растворимости S , коэффициентов диффузии изо-пропанола в ПА-12, можно сопоставить их с аналогичными данными для ацетона [4]. Молекулы изо-пропанола и ацетона полярны, имеют примерно одинаковые объем и вес, но содержат разные по характеру функциональные группы (таблица). Наконец, на системе ПА-12 — изо-пропанол — ацетон удобно исследовать влияние одной из компонент диффундирующей среды на сорбционно-диффузионные свойства другой, а затем сопоставить эти результаты с данными, полученными для системы ПА-12 — $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ [5].

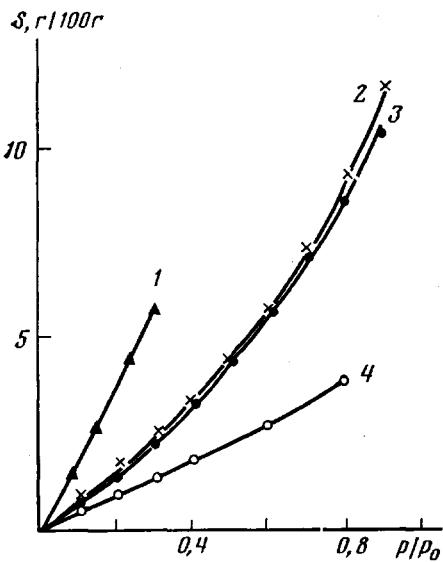


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы сорбции ацетона (1, 4), пропанола (2) и изо-пропанола (3) в ПА-12. 1 и 4 — образцы, содержащие и не содержащие предварительно сорбированный изо-пропанол; 2, 3 — рассчитано по уравнению (5) ($\chi_1=1,42$ и $1,46$); точки — эксперимент, кривые — расчет

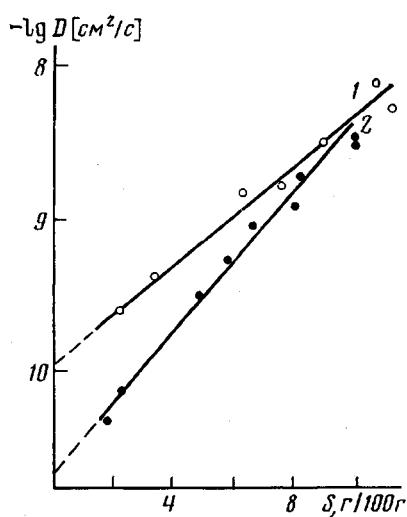


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $-\lg D$ от содержания пропанола (1) и изопропанола (2) в полимерной матрице

Использовали *n*-пропанол (I), изо-пропанол (II) и ацетон (III) квалификации ч.д.а. и неориентированные пленки ПА-12 фирмы «Bayer» ($l=45$ мкм, $M_n=1 \cdot 10^4$), предварительно обработанные, как описано в работе [6].

Сорбционные измерения проводили на весах Мак-Бена при 25° , чувствительность квадровой спирали 1,27 мг/мм. Коэффициенты диффузии определяли интервальным методом и рассчитывали по уравнению [7]

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left(- \frac{\pi^2 D t}{l^2} \right), \quad (3)$$

где M_t и M_∞ — изменение веса пленки к моменту времени t и в состоянии сорбционного равновесия.

Доступность полимера молекулам сорбата находили методом изотопного $H \rightarrow D$ -обмена [4, 6] по изменению интенсивности полосы поглощения 2470 см^{-1} (валентные колебания ND-связи). ИК-спектры пленок записывали на приборе ИКС-22.

На рис. 1 и 2 представлены изотермы сорбции изо-пропанола ПА-12 и зависимость коэффициента диффузии от концентрации¹. Зависимость D

Сравнительные характеристики молекул, диффундирующих в ПА-12

Сорбат	M	ε	$\mu, \text{Дж}$	\bar{V}	\bar{V}_w	$\delta, \text{Дж}^{0,5} \cdot \text{см}^{-1,5}$	$f, \%$
				см ³ /моль	см ³ /моль		
I	60	20,1	1,7	75,0	42,8	24,4	52
II	60	18,3	1,7	76,5	42,2	23,6	54
III	58	20,7	2,9	73,3	39,5	20,0	47

¹ Растворимости всюду приведены на доступный объем.

от концентрации хорошо описывается функцией вида

$$D_{II}=D_{II}^0 e^{\alpha c}, \quad (4)$$

где α — постоянная системы.

Так, в диапазоне $c=2-10$ г/100 г D_{II} изменяется почти на два порядка. При этом значение D_{II}^0 , полученное путем экстраполяции экспериментальных данных к нулевой концентрации сорбата, составляет $2 \cdot 10^{-11}$ см²/с, а расчетное $4,6 \cdot 10^{-11}$ см²/с, т. е. между экспериментальными и расчетными значениями имеется удовлетворительное соответствие. Сопоставление D_{II}^0 и $D_{III}^0=(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$ см²/с показывает, что молекулы ацетона диффундируют значительно быстрее. В работе [8] разницу в сорбционно-диффузионном поведении молекул объясняют различной активностью гидроксильной и карбонильной групп в образовании водородной связи с аминными группами полимера. Если это так, то D_I^0 и D_{II}^0 должны быть близки между собой. Однако эксперимент показывает (рис. 2), что $D_I^0=(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$ см²/с (расчет D_I^0 по уравнению (2) дает значение $8 \cdot 10^{-11}$ см²/с) почти в 5 раз выше D_{II}^0 . Это говорит о том, что не природа функциональных групп является главной причиной торможения диффузии изо-пропанола в ПА-12. По нашему мнению, D^0 зависит в основном от формы диффундирующих молекул (размеры молекул примерно одинаковые). В работе [2], например, показано, что для изо-спиртов по сравнению с нормальными спиртами увеличивается поперечное сечение молекулы, и поэтому приходится из-за «лобового» сопротивления затрачивать дополнительные усилия на увеличение размеров микрополости, через которую перемещается диффундирующую молекулу.

Что касается изотерм сорбции пропанола и изо-пропанола в ПА-12, то они имеют вогнутый характер относительно оси абсцисс (рис. 1) и описываются уравнением Флори — Хаггинса (при $\bar{V}_1 < \bar{V}_2$) [9]

$$\ln p/p_0 = \ln \varphi_1 + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2, \quad (5)$$

где p/p_0 — относительное давление пара; φ_1 , φ_2 и \bar{V}_1 , \bar{V}_2 — объемные доли и парциальные объемы сорбата и полимера; χ_1 — постоянная Флори — Хаггинса (для систем ПА-12 — пропанол и ПА-12 — изо-пропанол, $\chi=1,42$ и $1,46$).

Проанализируем растворимость различных веществ в ПА-12, исходя из теории регулярных растворов. Согласно этой теории, наилучшее взаимное растворение веществ наблюдается при одинаковых параметрах растворимости δ . Следовательно, зависимость растворимости сорбата в ПА-12 от его δ должна иметь максимум в области значений δ , близких к δ_{PA-12} , которое составляет $26,5$ Дж^{0,5}·см^{-1,5}. Из представленных на рис. 3 данных по растворимости воды, ацетона, метилового, этилового [1, 4], пропилического и изо-пропилического спиртов видно, что в указанной области действительно имеется максимум растворимости.

В заключении остановимся на рассмотрении влияния одной из компонент (изо-пропанола) на растворимости и диффузии другой (ацетона). Сложность такого рода исследований обычно связана с тем, что не всегда известен объем, в котором происходит растворение каждой из компонент диффундирующей среды. В этом плане система ПА-12 — изо-пропанол — ацетон удобна тем, что доступность полимера к обеим компонентам примерно равная (рис. 4).

Методически сорбционные эксперименты осуществляли следующим образом. В полимере создавали равновесную концентрацию изо-пропанола ($p=16$ мм рт. ст., $S_{II}=2,5$ г/100 г), а затем, сохраняя неизменным давление его паров, проводили сорбцию ацетона при различных давлениях последнего. Экспериментальные данные по сорбции ацетона в образцы, содержащие изо-пропанол, представлены на рис. 1 и 5. Из рис. 5 видно, что в пределах точности эксперимента присутствие спирта не влияет на нулевой коэффициент диффузии ацетона: $(D_{III}^0)_{II}=(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$ см²/с.

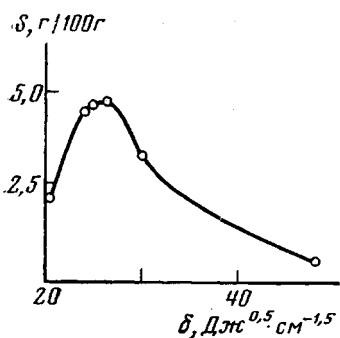


Рис. 3

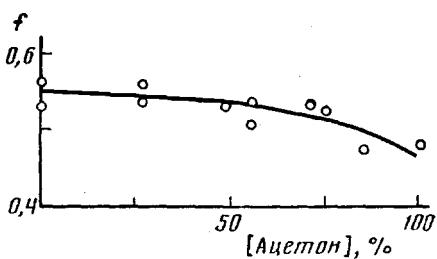


Рис. 4

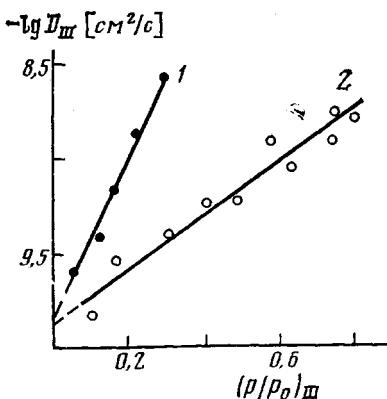


Рис. 5

При более высоких относительных давлениях паров ацетона (например, $p/p_0=0,2$) различие в коэффициентах диффузии становится заметным: $D_{III}=(2,5\pm 0,6)\cdot 10^{-10}$ см²/с, а $(D_{III})_{II}=(9,3\pm 2,4)\cdot 10^{-10}$ см²/с.

Наблюдаемое различие, по нашему мнению, связано с различной растворимостью ацетона в образцах, содержащих и не содержащих спирт. Если сравнивать коэффициенты диффузии ацетона в ПА-12 не при одинаковых $(p/p_0)_{III}$, а при равных концентрациях, то они оказываются аналогичными. Так, при $(p/p_0)_{III}=0,2$ растворимость ацетона в образце, содержащем спирт, равна 3,7 г/100 г (по сравнению с 1 г/100 г в исходном). Из рис. 1 (кривая 2) и 5 (кривая 4) видно, что концентрация ацетона в исходном полимере 3,7 г/100 г соответствует $D_{III}=1,3\cdot 10^{-9}$ см²/с. Полученный результат свидетельствует о том, что в отличие от системы ПА-12 – HCl – H₂O, где присутствие кислоты в образце приводит, с одной стороны, к повышению D за счет увеличения растворимости воды, а с другой – к снижению его за счет взаимодействия воды с молекулами HCl, в данном случае последний эффект не проявляется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 4, с. 863.
2. Чернова И. В., Васенин Р. М. Высокомолек. соед.. 1964, т. 6, № 9, с. 1704.
3. Журков С. П., Рыскин Г. Я. Журн. техн. физики, 1954, т. 24, с. 797.
4. Разумовский Л. П., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 9, с.
5. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 2, с. 302.
6. Разумовский Л. П., Арцис М. И., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2419.
7. Роджерс К. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968, с. 229.

8. Корчинский Н. А. Рукопись деп. в ВИНИТИ. Деп. № 1602-83. Опубл. в РЖХим, 1983, № 13, С124.
 9. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 346.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20.XII.1984

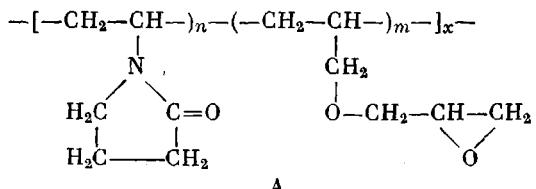
УДК 541.64:547.96

О РЕАКЦИИ БЕЛКОВ С ВОДРАСТВОРНЫМИ ЭПОКСИДСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ

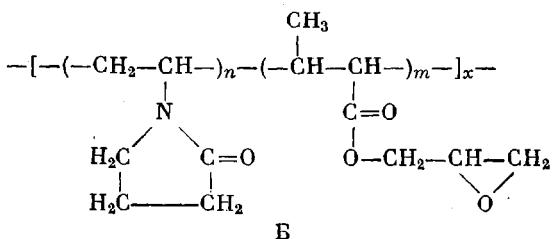
*Торчилин В. П., Штильман М. И., Козлов А. А.,
Ильина Е. В., Брудэз С. П., Лившиц А. Б.*

В ряду других методов модификации и иммобилизации белков в последнее время все более широкое внимание привлекают эпоксидсодержащие полимеры [1–3], причем отмечается, что такие полимеры отличаются достаточно высокой реакционной способностью, стабильностью и отсутствием необходимости активирования функциональной (в данном случае оксирановой) группы. При этом большинство работ касалось получения стабилизованных гетерогенных биокатализаторов с использованием твердых эпоксидсодержащих носителей и различных ферментов. В то же время работ, касающихся взаимодействия белков с водорастворимыми эпоксидсодержащими полимерами, сопровождающегося получением систем, сохраняющих растворимость в водных средах, значительно меньше [4–6].

С целью сравнения реакционной способности в реакции с белками водорастворимых эпоксидсодержащих полимеров различного строения в данной работе было исследовано взаимодействие с α -химотрипсином и гемоглобином двух полимерных эпоксидов — сополимеров с N-винилпирролидоном аллилглицидилового эфира



и глицидилкрутоната



При этом были выбраны сополимеры, содержащие близкое количество эпоксидных групп (соответственно 11,5 и 10,2 мол. %), имеющие близкую ММ ($M_w=28 \cdot 10^3$ и $35 \cdot 10^3$) при высоких значениях параметра блочности по Харвуду (23,9 и 20,9), рассчитанных по константам сополимеризации и свидетельствующих о том, что эпоксидсодержащие звенья в основной цепи разделены звеном или последовательностью звеньев N-винилпирролидона.