

**СОПОСТАВЛЕНИЕ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ
В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ**

Эскин В. Е., Барановская И. А., Худайбердиев У. С.

В работе [1] сообщалось об экспериментальной достижимости «пороговой» концентрации c_{op} , ниже которой растворы ведут себя как идеальные независимо от термодинамического качества растворителя. Подобное свойство достаточно разбавленных растворов полимеров отмечалось в работе [2]. Такое поведение обнаруживается по отсутствию (в пределах точности измерений) вириального наклона кривых $cH/I_0 = f(c)$ их светорассеяния (рис. 1). Детальные измерения в широком интервале ММ и в ряде растворителей были проведены ранее для ПС [1]. В настоящее время можно сопоставить поведение в области больших разбавлений растворов ПС и двух других полимеров — поли-2-винилнафтилина (ПВН) и поли-2-нафтилметакрилата (ПНМА). Для двух последних полимеров измерения также были выполнены в достаточном интервале значений ММ. Это позво-

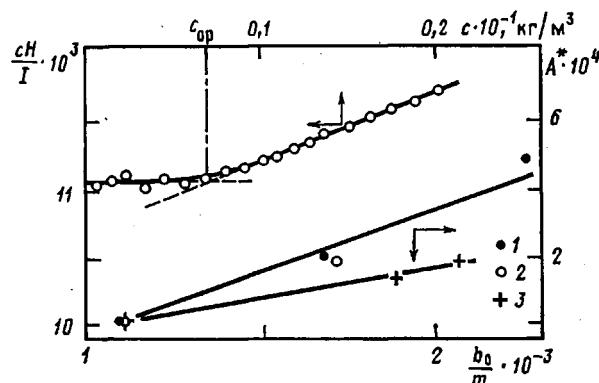


Рис. 1. Зависимости отношения cH/I от концентрации раствора c для ПНМА с $M_w=90$ кг/моль в 1,2-дихлорэтане и вириального наклона A^* графиков светорассеяния $\frac{cH}{I} = f(c)$ при $c > c_{op}$ от величины b_0/m для ПС (1), ПВН (2) и ПНМА (3)

лило по экспериментальным графикам зависимости от ММ величин c_{op} , V_m (мольного собственного объема макромолекул), b_0 (мольного исключенного объема), а также наклона A^* графиков $cH/I_0 = f(c)$ в традиционной области ($c > c_{op}$) получить значения перечисленных величин для трех полимеров при равном числе звеньев ($N=4 \cdot 10^3$) в цепи. Результаты подобного сопоставления свойств для трех полимеров при одинаковой длине их молекулярной цепи изложены ниже.

На примере ПС нами было показано, что величина b_0 (при данной ММ) возрастает с улучшением термодинамического качества растворителя, т. е. с набуханием молекулярного клубка, характеризуемым величиной α^3 . При сопоставлении этого свойства для различных полимеров целесообразно оперировать с приведенной величиной b_0 , отнесенной к ММ звена цепи m . На рис. 2 представлена зависимость величины b_0/m от α^3 . Данные для трех полимеров ложатся на единую кривую, причем при $\alpha^3=1$ (т. е. в θ -растворителях) величина b_0/m для трех полимеров практически совпадает. Таким образом, связь между исключенным объемом

и набуханием клубков (при учете ММ звена цепи) имеет единообразный характер.

Из данных, представленных в работе [1], следовало также, что взаимопроницаемость макромолекул, характеризуемая отношением b_0/V_m , улучшается (b_0/V_m убывает) при большем набухании клубков. Соответствующий график для трех полимеров (рис. 2) показывает, что зависимость проницаемости клубков b_0/V_m от набухания α^3 несколько ослабе-

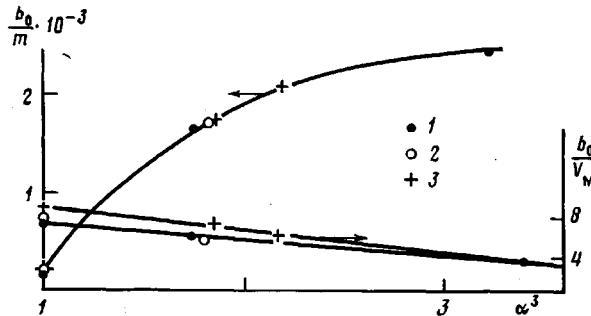


Рис. 2. Зависимость b_0/m и фактора взаимопроницаемости b_0/V_m от α^3 для ПС (1), ПВН (2) и ПНМА (3)

вает в ряду ПНМА > ПВН > ПС, но при экстраполяции к большому значению $\alpha^3 (\approx 4)$ сходится к близкой для этих трех полимеров величине $b_0/V_m \approx 3$.

Представляет также интерес сопоставить значение b_0/m для трех исследованных полимеров с величиной A^* вироильного наклона, определяемого по участку кривой светорассеяния $cH/I_0 = f(c)$ при $c > c_{op}$. Зависи-

Данные для полимеров в различных растворителях

Растворитель	$M_w \cdot 10^{-2}$, кг/моль	$[\eta] \cdot 10^3$, м ³ /кг	α^3	$c_{op} \cdot 10$, кг/м ³	$b_0 \cdot 10^{-2}$, м ³ /моль	b_0/V_m	$A \cdot 10^4$, м ³ · моль/ кг ²	$b_0 \cdot 10^{-3}$, м ³ /кг
П о л и ст и р о л								
Бензол	4,16	141,5	3,2	4,0	2,35	3,7	4,6	2,25
МЭК	4,16	78	1,7	4,5	1,74	5,7	1,8	1,67
Циклогексан	4,16	46,7	1,0	—	1,12	6,7	0	1,08
П о л и -2- в и н и л ф а т а л и н								
Бензол	6,16	77,8	1,8	4,5	2,63	5,6	1,7	1,71
Толуолдекалин	6,16	43	1,0	—	1,70	7,4	0	1,10
П о л и -2- на ф т и л мет а кри л ат								
Дихлорэтан	8,48	85	2,2	1,7	4,36	5,9	1,6	2,06
Диоксан	8,48	72	1,8	1,3	3,98	6,9	1,1	1,88
Толуол	8,48	43	1,0	—	2,34	7,4	0	1,10

мость A^* от b_0/m (рис. 1) в первом приближении линейна и практически совпадает для ПС и ПВН. Примечательным свойством этого графика является то, что все три зависимости сходятся для «идеального» растворителя ($A^*=0$) в одну точку с величиной $b_0/m=1 \cdot 10^3$ м³/кг аналогично поведению на графике $b_0/m=f(\alpha^3)$ (рис. 2).

Заслуживает внимания различие величины c_{op} для ПНМА и двух других полимеров (таблица). Этому различию отвечает в 1,5 раза большее среднее расстояние между макромолекулами, чем для ПС и ПВН (при

$c=c_{op}$), чему соответствует более интенсивное межмолекулярное взаимодействие между клубками ПНМА вследствие более сложного строения его структурной единицы.

Таким образом, исследование светорассеяния растворов полимеров в области малых концентраций, включающих пороговую концентрацию c_{op} , хотя и трудное в методическом отношении ввиду малых величин избыточного рассеяния I , дает более точное значение ММ полимера. Измерения светорассеяния в указанной выше области концентраций позволяют с привлечением данных по размерам макромолекул (получаемым из угловой зависимости светорассеяния или характеристической вязкости $[\eta]$) получить данные об исключенном объеме молекулярных клубков, их взаимопроницаемости, а также проследить характер зависимости этих свойств от концентрации раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эскин В. Е., Барановская И. А., Худайбердиев У. С. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 12, с. 883.
2. Benoit H., Benmouna M. Polymer, 1984, v. 25, № 8, p. 1059.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18.III.1985

УДК 541.64 : 547.822

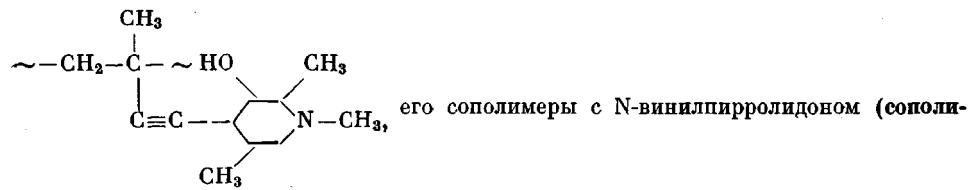
О МЕМБРАНОАКТИВНЫХ СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭТИНИЛПИПЕРИДОЛА

Халиков Д. Х., Шарифова З. Б., Кариева З. М.,
Мирходжаев У. З., Таринова М. В., Смолякова Н. Г.,
Рахимов М. М.

Биологическая активность соединений тесно связана с их действием на биологические и искусственные мембранны. В этом отношении наиболее полная информация получена при изучении различных классов природных соединений (токсинов, ионофорных антибиотиков, ферментов и др.). Вместе с тем число работ по исследованию мембраноактивных свойств синтетических соединений невелико. В основном они посвящены изучению краун-эфиров и криптандов [1–4]. Изучению мембраноактивных свойств синтетических полимеров до сих пор не уделяли достаточного внимания, хотя выявление мембраноактивных свойств полимеров существенно дополнило бы число индукторов проводимости искусственных и биологических мембран, а также позволило бы судить о механизме их физиологической активности. В связи с этим представляет интерес исследование физико-химических характеристик взаимодействия полимеров производных этинилпиперидола с модельными мембранными системами.

В настоящей работе нами исследовано поведение полимеров на границе раздела фаз вода – воздух и их комплексообразование с ионами щелочных металлов в связи с возможной мембранный активностью исследуемых веществ.

Исследовали гомополимер изопропенилэтинилтриметилпиперидола (полимер I)



его сополимеры с N-винилпирролидоном (сополи-