

туры комплекса КСПЭ – ГГ методом электронной микроскопии. При насыщении практически вся поверхность пор заполнена ассоциатами белка, представляющими упорядоченные звездчатые образования. На межбелковые взаимодействия при адсорбционной иммобилизации ферментов указывалось в работах [9, 10].

Ассоциацией белковых макромолекул можно объяснить достижение высокой емкости сорбции белков на микродисперсных формах КСПЭ до 20 г белка на 1 г сетчатого полиэлектролита [11]. Явление ассоциации белков на матрице полиэлектролита может служить моделью клеточных организаций.

Таким образом, используя в качестве теста кооперативного поведения системы наклон n зависимости Хилла, в каждом случае можно дать количественное заключение о том, кооперативно протекает та или иная стадия процесса или нет, и оценочно определить концентрацию лигандов в одной кооперативной единице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Гудкин Л. Р., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2580.
2. Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Гудкин Л. Р., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 10, с. 750.
3. Шатаева Л. К., Кузнецова Н. Н., Елькин Г. Э. В кн.: Карбоксильные катиониты в биологии/Под ред. Самсонова Г. В. Л.: Наука, 1979, с. 93, 213.
4. Laurence D. J. R. In: Physical Methods in Makromolecular Chemistry/Ed. by Carroll B. N. Y., 1972, v. 2, p. 91.
5. Варфоломеев С. Д., Зайцев С. В., Мевх А. Т. В кн.: Итоги науки и техники. Сер. биоорганической химии. М.: ВИНИТИ, 1985, т. 3, с. 1.
6. Ануфриева Е. В., Кузнецова Н. П., Краковяк М. Г., Мишаева Р. Н., Паутов В. Д., Семисотнов Г. В., Шевелева Т. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 102.
7. Паутов В. Д., Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Ануфриева Е. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1599.
8. Чернова И. А., Погодина Т. Е., Шатаева Л. К., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2403.
9. Полторак О. М., Чухрай Е. С., Пряхин А. Н. Журн. физ. химии, 1978, т. 52, № 5, с. 1089.
10. Камышный А. А. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, № 3, с. 562.
11. Наумова Л. В., Воробьева В. Я., Самсонов Г. В. Журн. прикл. химии, 1980, т. 53, № 4, с. 764.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.I.1986

УДК 541(64+183.12):546

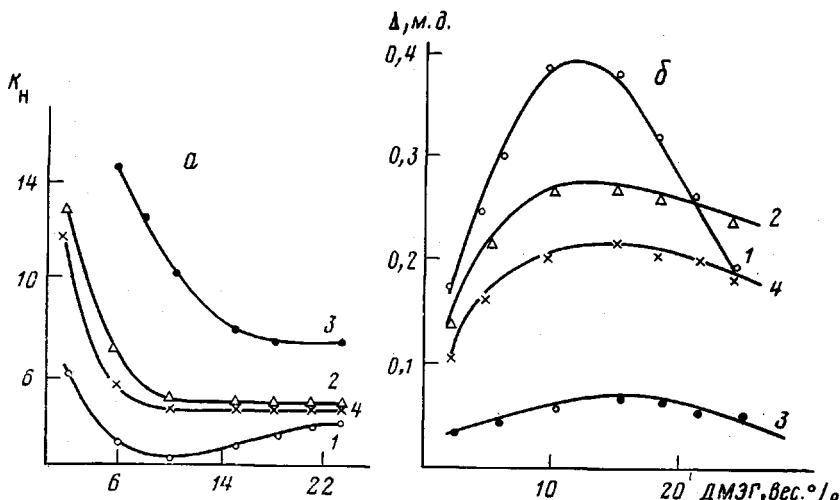
ВТОРИЧНАЯ ПОРИСТОСТЬ И СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В ГЕТЕРОСЕТЧАТЫХ КАРБОКСИЛЬНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАХ

Писарев О. А., Добродумов А. В., Муравьева Т. Д.,
Денисов В. М., Кольцов А. И., Самсонов Г. В.

Сложность процессов ионного обмена в водных растворах на синтетических сетчатых полиэлектролитах в значительной степени связана с особыми свойствами воды как растворителя. Структура сорбированного полимерными электролитами растворителя исследована в ряде работ, где показано, что состояние «внутренней» воды в ионите близко к состоянию воды в растворах простых электролитов, но существенно осложнено присутствием углеводородной матрицы с малоподвижными функциональными группами [1–3]. Однако в литературе отсутствуют сведения о сравнительном изучении набухания и состояния воды в карбоксильных сетча-

тых сополимерах гелевого и гетерогенного типов. Цель настоящей работы — исследование набухания и состояния воды по химическим сдвигам ЯМР протонов в гелевых и гетеросетчатых сополимерах метакриловой (МАК) и акриловой (АК) кислот с диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ).

Радикальную сополимеризацию МАК или АК с ДМЭГ осуществляли при 20° в присутствии персульфата аммония и аскорбиновой кислоты в среде водно-органического растворителя. Различную степень гетерогенности достигали изменением количества спивающего агента (2–24 вес.%) [4]. После окончания экзотермической реакции внутри реакционного сосуда сополимеры прогревали при 80° в течение 1 ч, после чего измельчали, обрабатывали 0,5 н. раствором NaOH, 1 н. раствором HCl и водой. Использовали фракцию воздушно-сухого полимера с размером частиц 315–400 мкм в Н-форме. Коэффициенты набухания определяли, измеряя увеличение объема воздушно-сухого полимера при соответствующем значении pH раствора. Спектры ЯМР снимали на спектрометре C60-HL (рабочая частота 60 МГц). Измеряли вели-



Влияние количества спивающего агента на коэффициенты набухания (а) и относительный хим. сдвиг внутренней воды (б) в карбоксильных сополимерах МАК — ДМЭГ (1–3) и АК — ДМЭГ (4): 1 — 5%-ная CH_3COOH , pH 2,8; 2 — 50%-ный $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; 3 — 0,1 н. NaOH , pH 12,5; 4 — 5%-ная CH_3COOH , pH 2,8

чину $\Delta = \delta_{\text{внутр}} - \delta_{\text{внеш}}$, где $\delta_{\text{внутр}}$ — хим. сдвиг «внутренней» воды; $\delta_{\text{внеш}}$ — хим. сдвиг «внешней» воды.

Во всех экспериментах пик внутренней воды сдвинут в область слабых полей по отношению к пику внешней воды ($\Delta > 0$). Максимальная относительная погрешность коэффициентов набухания составляет 5%, абсолютная погрешность определения Δ растет со степенью спивки из-за уширения линии внутренней воды. Максимальная погрешность для МАК-сополимеров с 24% ДМЭГ составляет 0,05 м.д.

На рисунке приведены зависимости коэффициентов набухания и хим. сдвигов внутренней воды от процентного содержания ДМЭГ в реакционной смеси. Характерным для гелевых МАК- и АК-сополимеров (<10% спивающего агента) является уменьшение коэффициента набухания при росте сетчатости полизелектролита (рисунок, а). В этом случае Δ является возрастающей функцией от количества спивающего агента, что, по всей вероятности [3], связано с увеличением эффективной концентрации фиксированных групп и ростом их разрыхляющего влияния на структуру воды (рисунок, б).

Увеличение сетчатости (>10% спивающего агента) приводит к получению гетерогенных сополимеров, при этом в случае АК-сополимеров зависимость влагоемкости от содержания спивающего агента носит обычный гиперболический характер (рисунок, а, кривая 4), а для сополимеров на основе МАК в водородной форме наблюдается экстремальная

зависимость, проходящая через минимум, после которого содержание воды в полиэлектролите увеличивается (вторичная пористость) (рисунок, а, кривая 1). Подобная аномальная зависимость коэффициента набухания от содержания спивающего агента отмечалась ранее в работе [5].

При набухании в ионизованном состоянии и в водно-спиртовой среде данная зависимость вырождается в гиперболическую кривую, характерную для акриловых сополимеров (рисунок, а, кривые 2, 3).

Росту коэффициента набухания соответствует резкое падение хим. сдвига внутренней воды (рисунок, а, кривая 1) и приближение состояния воды в межглобулярных ассоциатах к состоянию внешнего растворителя. Для АК-сополимеров, а также для МАК-сополимеров в щелочной и водно-спиртовой среде подобного явления не прослеживается.

Из результатов работы следует, что вторичная пористость, проявляющаяся в определенном микроокружении по отношению к полимерной сетке (pH внешнего раствора, наличие или отсутствие органического растворителя), представляет собой лабильный вид пористости, предпосылки для возникновения которой задаются условиями синтеза.

Экстремальная зависимость Δ от количества спивающего агента для метакриловых сополимеров, отсутствие роста коэффициента набухания в этих спицых полиэлектролитах в ионизированной форме и водно-спиртовой среде, а также гиперболический характер кривой набухания для сополимеров на основе акриловой кислоты с ростом содержания ДМЭГ свидетельствуют о том, что фактором, определяющим образование вторичной пористости, являются гидрофобные взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hovery D. G., Kohn B. H. Analyt. Letters, 1970, v. 3, № 2, p. 89.
2. Hovery D. G., Shore L., Kohn B. H. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, № 4, p. 578.
3. Николаев Н. И., Григорьева Г. А., Волкова В. И., Попков Ю. Н., Шварц А. Л. В кн.: Ионный обмен. М.: Наука, 1981, с. 91.
4. Писарев О. А., Добродумов А. В., Муравьева Т. Д., Денисов В. М., Кольцов А. И., Самсонов Г. В. В кн.: Синтетические полимеры медицинского назначения. Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1985, с. 285.
5. Юрченко В. С., Пасечник В. А., Кузнецова Н. П., Рожецкая К. М., Соловьева Л. Я., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 179.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24.I.1986

УДК 541.64:532(135+77)

ИЗМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Лисовцев В. В., Бельникович Н. Г., Куликова А. Е.,
Панов Ю. Н.

Введение в воду, используемую при нефтедобыче, небольших количеств полимерных загустителей позволяет существенно повысить нефтеотдачу. Поэтому естествен поиск новых эффективных полимеров, придающих водным растворам повышенную вязкость. Недавно в качестве загустителя воды был предложен гомополимер 2-акриламидо-2-метилпро-