

5. Коршак В. В., Кособуцкий В. А., Болдузев А. И., Русанов А. Л., Беляков В. К., Доррофеева И. Б., Берлин А. М., Адырханова Ф. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 7. С. 1553.
 6. Фидлер С. Х. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1979. 155 с.
 7. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 9. С. 1688.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
АН СССР

Поступила в редакцию
2.VII.1987

УДК 541.64:536.22

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Привалко В. П., Рехтета Н. А.

Согласно результатам теоретического анализа теплопроводности аморфных полимеров в рамках элементарной модели ячеек [1], уплотнение полимера под влиянием гидростатического давления P должно сопровождаться повышением теплопроводности λ , как это вытекает из соотношения

$$\kappa_t = (\partial \ln \lambda / \partial P)_t = C_t \beta_t, \quad (1)$$

где коэффициент изотермической сжимаемости $\beta_t = -(\partial \ln v / \partial P)_t$, v — удельный объем, C_t — безразмерная постоянная, численное значение которой определяется параметрами выбранного потенциала межмолекулярного взаимодействия. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные для полимерных расплавов [2, 3] в целом согласуются с соотношением (1), однако систематические исследования влияния давления на теплопроводность расплавов полимеров отсутствуют. В настоящей работе такие исследования выполнены для ряда линейных гибкоцепных полимеров различного химического строения.

Объектами исследования служили ПЭВП ($M=0,14 \cdot 10^6$), ПЭНП ($M=11,5 \cdot 10^3$), «сверхвысокомолекулярный» ПЭ (СВМПЭ) ($M=3 \cdot 10^6$), изотактический ПП (марка «Фестолен Р 6200», ГДР), изотактический полибутилен-1 (ПБ, $M=1,5 \cdot 10^6$), поли-4-метилпентен-1 (ПМП, марка TRX DX-810, Япония), ПВФ (ТУ 6-05-041-559-74, партия 20), ПВДФ (показатель текучести расплава 27,8 при 500 К), ПХТФЭ (марка Б, партия 3109-а, показатель текучести расплава 0,482 при 543 К), ПТФЭ (ГОСТ 10007-72).

Теплопроводность измеряли при давлениях $P=0,1; 10; 20; 30; 40; 60; 80$ и 100 МПа в интервале от температуры плавления кристаллической фазы полимера $T_{\text{пл}}$ до $T_{\text{пл}}+(30-60)$ К с помощью модифицированной установки ЛИТМО, описание конструкции которой и принципов измерений дано в работах [4, 5]. Образец исследуемого полимера в виде полого цилиндра напрессовывали на медный стержень и запирали двумя торцевыми дисками, толщина которых совпадала с толщиной стенки цилиндра. В каждом изobarном эксперименте исследовали новый образец, который нагревали с постоянной скоростью 0,05 град/с, причем медный внутренний стержень разогревался только тепловым потоком, который поступал в него через замкнутый слой полимера. Температуру измеряли термопарами, одна из которых была помещена в медном стержне, а другая на стыке полимера и гильзы обогрева. В экспериментах с помощью электронного потенциометра КСП-4 автоматически регистрировали скорость нагревания и перепад температур между образцом и стержнем, что позволяло разделить действительное изменение скорости во времени от локальных изменений, связанных с действием устройства нагружения. Средняя квадратичная погрешность единичного измерения теплопроводности не превышала 5 %.

На рис. 1 показаны результаты измерений $\lambda(T)$ при минимальном и максимальном давлениях (в области промежуточных давлений экспери-

ментальные данные для различных полимеров перекрываются, поэтому они на рис. 1 не приведены). Как видно, для всех полимеров наблюдается слабо выраженная тенденция к росту теплопроводности с температурой, однако абсолютные значения теплопроводности расплава при нормальном давлении λ_0 , а также значения соответствующих барических производных существенно различны для полимеров разной химической природы.

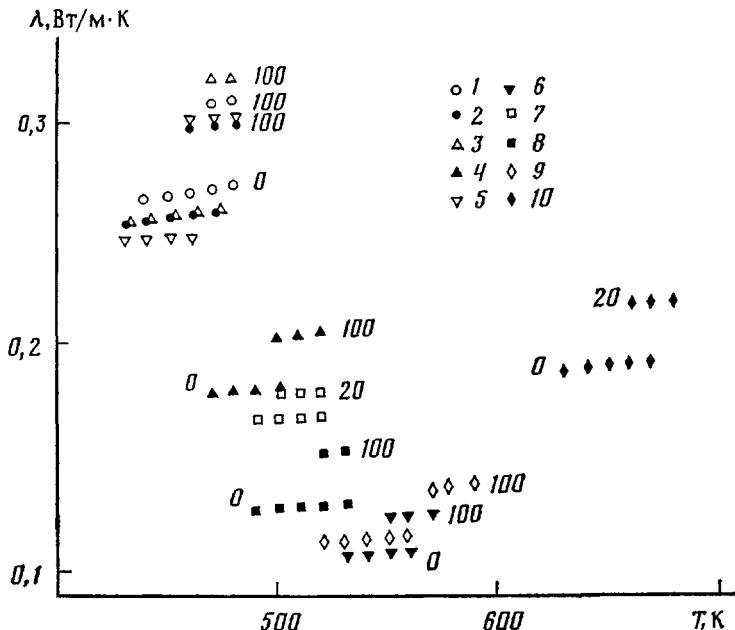


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности полимерных расплавов. Цифры у точек обозначают давление (в МПа). Здесь и на рис. 2 и 3 номера точек соответствуют номерам образцов в таблице

Применение метода корреляционно-временных функций в теоретическом анализе процесса теплопереноса в системе длинных гауссовых цепочек привело к следующему результату [6]:

$$\lambda^{-1} \propto T v^2 A^4 \nu, \quad (2)$$

где A – размер статистического сегмента цепи, v – мономерный коэффициент трения. Анализ экспериментальных значений λ в рамках соотношения (2) затруднен ввиду неопределенности v , однако можно заметить, что это соотношение предсказывает падение теплопроводности расплава по мере повышения термодинамической жесткости цепи (увеличения A) или энергии межмолекулярного взаимодействия (роста v). Уплотнение расплава (уменьшение v) должно приводить к росту λ с давлением, тогда как повышение температуры, по-видимому, будет понижать теплопроводность, поскольку увеличение параметров v и T в соотношении (2), очевидно, перекроет одновременное уменьшение v . Нетрудно видеть, что предсказываемое соотношением (2) понижение λ с температурой противоречит экспериментальным результатам (рис. 1).

Согласно колебательной теории теплопроводности простых жидкостей [7], перенос тепловой энергии возможен при условии, когда молекула, осциллирующая вблизи равновесного положения в ячейке квазирешетки, сталкивается со своими соседями при максимальной амплитуде колебаний. Для этого механизма получено выражение

$$\lambda^{-1} \infty (m/T)^{1/2} a(a-\sigma), \quad (3)$$

в котором m — масса молекулы, σ и a — линейные размеры молекулы и ячейки соответственно. При анализе полученных нами экспериментальных значений λ_0 для полимерных расплавов в рамках соотношения (3) будем полагать $m=m^*$, $a^3 \sim Vm^*$, $\sigma^3 \sim V^*m^*$, где V^* — характеристический объем в уравнении состояния Симхи — Сомсинского [8, 9], m^* — эффективная масса сегмента цепи, которая связана с массой повторяющегося

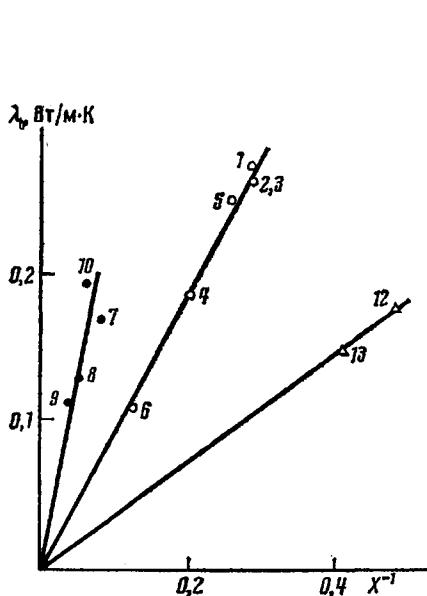


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость между λ_0 и X^{-1}

Рис. 3. Зависимость между параметрами γ_0 и $3C/p$

звена m_0 соотношением $m_0/m^* = 3C/p$ (здесь $3C/p$ — количество внешних степеней свободы в расчете на повторяющееся звено). С учетом сделанных допущений вместо формулы (3) получаем

$$\lambda^{-1} \propto XT^{-\frac{1}{2}}, \quad (3a)$$

где $X = (m^*)^{1/4}V^{3/2}(1 - (V^*/V)^{1/2})$.

В таблице приведены экспериментальные значения λ_0 при выбранных температурах, а также значения характеристических параметров уравнения состояния Симхи — Сомсинского V^* , m^* и $3C/p$, заимствованные из работ [8—11]. Как показала обработка экспериментальных данных по соотношению (3а), искомая линейная зависимость между λ и X^{-1} действительно существует, однако наблюдается ее расщепление на три прямые (рис. 2) соответственно для фторсодержащих полимеров (а), полиолефинов (б) и полимеров винилового ряда (в). Нетрудно показать, что наклоны полученных линейных зависимостей изменяются пропорционально величине вклада $1 - (V^*/V)^{1/2}$, которая изменяется от 0,062—0,149 (а) до 0,038—0,052 (б) и до 0,021—0,023 (в). Отсюда следует, что экспериментальные данные для всех полимеров в принципе должны описываться единой прямой на рис. 2 при условии, что все измерения проведены в одном и том же интервале значений отношения V^*/V .

Сопоставляя соотношения (2) и (3а), можно заметить между ними качественное подобие: оба предсказывают обратную пропорциональность между λ и параметром эффективной жесткости макромолекулы, выражаемой в формуле (2) размером статистического сегмента A , а в соотношении (3а) его массой m^* ; сходным образом влияют на λ также пара-

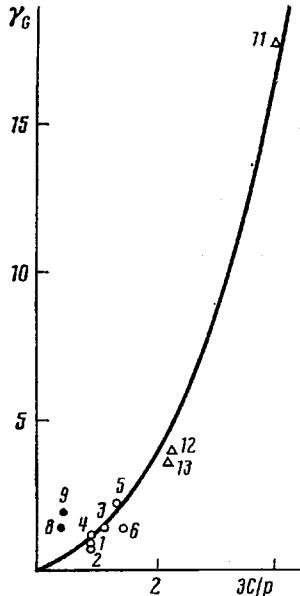


Рис. 3

Теплофизические характеристики

Образец, №	Полимер	T, K	λ_0 , Вт/м·К	$v \cdot 10^3$	$v^* \cdot 10^3$
				м³/кг	
1	ПЭВП	483	0,274	1,330	1,155
2	ПЭНП	473	0,261	1,330	1,148
3	СВМПЭ	483	0,261	1,340	1,129
4	ПП	503	0,184	1,365	1,195
5	ПБ	463	0,249	1,300	1,164
6	ПМП	563	0,109	1,440	1,230
7	ПВФ	513	0,169	0,909	0,720
8	ПВДФ	523	0,129	0,762	0,622
9	ПХТФЭ	573	0,118	0,611	0,510
10	ПТФЭ	673	0,195	0,690	0,424
11	ПБМА [9]	298	0,201	0,947	0,930
12	ПММА [9]	473	0,178	0,907	0,835
13	ПС [9]	473	0,150	1,030	0,960

метры v и $1 - (V^*/V)^{1/3}$. Вместе с тем очевидным преимуществом соотношения (За) по сравнению с формулой (2) следует считать предсказываемое им в явном виде слабое (пропорциональное $T^{1/3}$) повышение теплопроводности расплава с температурой, что совпадает с обнаруженной в экспериментах тенденцией (рис. 1). Таким образом, соотношение (За) позволяет объяснить зависимость теплопроводности полимерных расплавов от их молекулярных характеристик и температуры.

Подстановка в уравнение (1) экспериментальных значений коэффициента барической зависимости теплопроводности расплавов при нормальном давлении κ_T и табулированных значений коэффициента сжимаемости β_T [8–13] показала (таблица), что расчетные значения параметра C_T резко отличаются от «универсального» $C_T=5,25$ [1], изменяясь от 0,8–1,4 для полимеров с повышенной сжимаемостью расплава (ПМП, фторсодержащие полимеры) до 2,4–7,4 для остальных полимеров (исключение составляет полибутилметакрилат (ПБМА), для которого $C_T=45,6$). Это означает, что параметр C_T зависит от химической природы полимера и поэтому не может считаться универсальной константой. В пользу данного вывода свидетельствуют также результаты Баркера [14], согласно которым параметр C_T в уравнении (1) имеет физический смысл квазирешеточного параметра Грюнайзена, γ_g .

В достаточно широком диапазоне гидростатических давлений пропорциональность между κ_T и β_T , предсказываемая уравнением (1), обычно нарушается [9], поэтому для анализа наблюдаемого в эксперименте замедления темпа повышения теплопроводности расплава с давлением воспользуемся уравнением Баркера [14]

$$\Delta\lambda/\lambda_p = \gamma_g f(0, T)(1 - \exp(-PV_0/kT)), \quad (4)$$

в котором $\Delta\lambda = \lambda_p - \lambda_0$ – приращение теплопроводности расплава при повышении давления от нормального до P ; $f(0, T) = \exp(-1) \exp \times (-E_0/kT)$ – доля свободного объема при нормальном давлении; V_0 – объем, приходящийся на ячейку квазирешетки; E_0 – энергия образования «дырки» в расплаве. Значения перечисленных параметров, найденные путем обработки экспериментальных данных согласно уравнению (4), также приведены в таблице.

Расчетные значения параметра V_0 изменяются в сравнительно узких пределах, однако можно заметить тенденцию к закономерному повышению V_0 по мере усложнения молекулярного строения цепи. Линейные размеры ячейки (для кубической квазирешетки) $V_0^{1/3}$ изменяются от 0,55 нм для ПЭ до 0,61 нм для ПМП и близки по величине среднему меж-

полимерных расплавов

m*	3C/p	$\alpha_T \cdot 10^4$	$\beta_T \cdot 10^4$	$E_0/k, \text{ K}$	$V_0, \text{ нм}^3$	γ_G
		K ⁻¹				
31,8	0,88	25,5	7,4	485	0,158	0,94
31,8	0,88	28,2	7,4	485	0,168	0,84
25,2	1,11	36,9	8,2	485	0,165	1,33
50,0	0,84	26,4	11,0	695	0,211	1,11
48,5	1,32	42,3	12,0	645	0,181	2,21
57,1	1,47	26,8	23,3	815	0,229	1,31
87,5	0,53	34,5	28,0	795	—	—
173	0,37	37,6	34,4	620	0,230	1,41
305	0,38	33,3	42,6	905	0,192	1,95
74,1	1,35	71,4	50,0	—	—	—
35,3	4,02	210,0	4,6	700	0,190	17,8
42,2	2,31	50,0	6,8	1030	0,186	4,0
48,1	2,20	40,0	8,5	980	0,180	3,6

цепному расстоянию. В то же время значения γ_G проявляют значительно более сильную зависимость от природы полимера. Принимая во внимание физический смысл параметра γ_G как меры ангармонизма тепловых колебаний с доминирующими слабыми межцепными («внешними») взаимодействиями [9, 14], можно было ожидать корреляции между γ_G и количеством внешних степеней свободы в расчете на повторяющееся звено при $3C/p$, которое является характеристикой тепловой подвижности макромолекулы в расплаве [9]. Как видно из рис. 3, для большинства исследованных полимеров искомая корреляция удовлетворительно описывается эмпирическим уравнением (рис. 3, кривая)

$$\gamma_G = (3C/p)^2 \quad (5)$$

Положительные отклонения экспериментальных значений γ_G для фторсодержащих полимеров от кривой, построенной согласно формуле (5), можно объяснить типичным для этих полимеров повышенным ангармонизмом колебаний, связанным со слабым межмолекулярным взаимодействием [9].

Таким образом, на основании полученных в настоящей работе результатов можно сделать качественный вывод о том, что теплопроводность полимерных расплавов при нормальном давлении уменьшается по мере повышения термодинамической жесткости макромолекулы, тогда как темп приращения теплопроводности при увеличении гидростатического давления растет при усилии ангармонизма межцепных колебаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eiermann K. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1964. V. 199. № 1. S. 63.
2. Lohe P. // Kolloid Z. und Z. Polymere. 1965. V. 203. № 2. S. 115.
3. Привалко В. П., Ярема Г. Е., Бесклубенко Ю. Д., Титов Г. В. // Композиц. полимерные материалы. 1982. № 13. С. 6.
4. Куренин В. В., Платунов Е. С., Шубин И. Ф. // Пласт. массы. 1975. № 9. С. 66.
5. Рехтер Н. А., Привалко В. П. Расчетные и экспериментальные методы исследования полимеров. Киев, 1987. С. 24.
6. Fescyan S., Frisch H. L. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 12. P. 5691.
7. McLaughlin E. // Chem. Rev. 1964. V. 64. № 4. P. 389.
8. Olabisi O., Simha R. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 2. P. 206, 211.
9. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. 238 с.
10. Привалко В. П. Свойства полимеров в блочном состоянии: Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Киев, 1984. 330 с.
11. Privalko V. P., Tarara A. M. // Colloid and Polymer Sci. 1985. V. 263. № 4. P. 322.

12. Привалко В. П., Северова Н. Н., Шморгун А. В. // Пром. теплотехника. 1986. Т. 8. № 6. С. 83.
13. Привалко В. П., Шморгун А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 397.
14. Frost R. S., Chen R. Y. S., Barker R. E., jr. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 10. P. 4506.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
30.VII.1987

УДК 541.64 : 542.938

ПОВЫШЕНИЕ ГИДРОЛИЗУЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КОЛХИЦИНА

Юльчибаев Б. А., Мусаев У. Н., Ахмеджанов Р.,
Рахимов М. М.

Значительный интерес для практической медицины представляют фармакологически активные полимеры с пептидными связями в основной цепи. Такие полимеры могут подвергаться в организме биодеструкции. Поэтому синтез блок-сополимеров, состоящих из полипептидных и карбоцепных звеньев, перспективен в плане регулирования биодеградации фармакологически активных полимеров и придания им направленного фармакологического действия.

В работе [1] был предложен синтез блок-сополимеров, содержащих полипептидные и карбоцепные блоки, которые, по мнению авторов, могут представлять определенный интерес в качестве моделей полимеров, разрушающихся под действием протеолитических ферментов. Синтез и изучение таких полимеров важны для понимания того, как влияет модификация пептидов и белков карбоцепными полимерами на способность ферментов специфически разрушать подобные полимерные конъюгаты.

В работе [2] был изучен и количественно охарактеризован ферментативный гидролиз синтезированных блок-сополимеров различного состава, включающих полилизин НВг и ПС или ПММА в качестве карбоцепной части.

Цель настоящей работы — изучить действие протеолитического фермента — трипсина на гомо- и блок-сополимеры, полученные на основе колхицидин-*L*-лизина (КЛ), полимерная форма которого проявляет противоопухолевую активность.

С этой целью по методике работы [2] анионной полимеризацией N-карбоксиангидрида КЛ на полимерном инициаторе поли-N-винилширролидона (ПВП) с различной степенью полимеризации были синтезированы водорастворимые блок-сополимеры (КЛ-ВП). $M_n \cdot 10^{-3} = 15, 11, 1$ и 8,2. ММ определяли методом паровой осмосметрии на приборе Хитачи «Перкин — Элмер-115» (Япония).

Основываясь на данных по специфичности действия трипсина при гидролизе пептидной связи у карбоксильной группы поликолхицидин-*L*-лизина (ПКЛ) образцы с различной длиной карбоцепного блока подвергали действию этого фермента. О скорости ферментативного гидролиза судили по количеству щелочи *x*, необходимой для титрования карбоксильных групп, образующихся в результате расщепления пептидной связи в основной цепи блока ПКЛ, поддерживая pH раствора 7,8 с помощью титратора Т-107. При этом значении pH протекает довольно интенсивный гидролиз исследуемых нами полимеров. Результаты представлены на рисунке.

Из полученных данных видно, что введение блока ПВП способствует протеканию ферментативного гидролиза и что с увеличением длины этого отрезка макромолекулы скорость ферментативного расщепления возрастает (рисунок, в). S-образный ход кривых на рисунке свидетельствует о наличии кооперативного эффекта, обусловленного, вероятно, гидрофильностью карбоцепного блока [3].