

Зависимость модуля упругости E_{25° и коэффициента проницаемости по азоту P от содержания полидиметилсилоxанового блока c для сополимеров с $N_c=10$ (1), 20 (2) и 30 (3)

полимере с $N_c=10$. Для сополимеров с $N_c=20$ и 30 эта зависимость S-образна. Резкий рост проницаемости при содержании гибкого блока 35–40 вес. % (сополимер с $N_c=30$) и 45–50 вес. % (сополимер с $N_c=20$) связан, по-видимому, с появлением непрерывной ПДМС-фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 478 с.
2. Райгородский И. М., Ковалев Г. Н., Кобзева Г. Н., Макарова Л. В., Эльцефон Б. С. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 25.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступило в редакцию
7.XII.1988

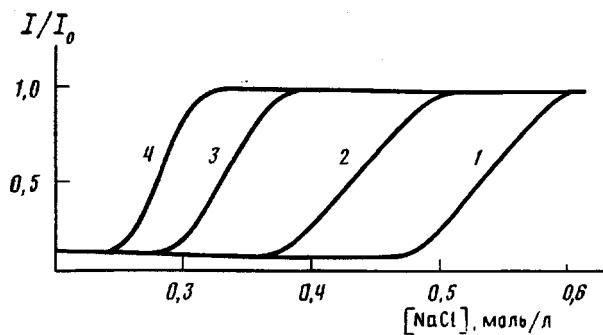
УДК 541(49+64+183.12)

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ N-АЛКИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНИЙ-КАТИОНЕ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Изумрудов В. А., Бронич Т. К., Зезин А. Б.,
Кабанов В. А.

Ранее было показано, что устойчивость водорастворимых нестехиометрических полиэлектролитных комплексов (НПЭК) поли-N-этил-4-винилпиридиния зависит от химической природы ионогенных групп полиянионов. В частности, она возрастает в ряду полиметакрилат (ПМА), полифосфат (ПФ), поливинилсульфат [1, 2].

Мы обнаружили, что при переходе от высших к низшим гомологам N-алкильных заместителей в исчерпывающе кватернизованных поли-4-ви-



Зависимость относительной интенсивности люминесценции I/I_0 от концентрации соли в растворах НПЭК*, содержащих ПВПАлк. Alk=M (1), Э (2), П (3) и А (4). $[ПМАNa]=2 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л, $[ПВПАлк]/[ПМА^*Na]=0,33$; pH 10; 20°

нилпиридиных (ПВПАлк) устойчивость НПЭК (ПМА–ПВПАлк) и НПЭК (ПФ–ПВПАлк) закономерно возрастает. Таким образом, прочность интерполиэлектролитного комплекса можно варьировать и без изменения химической природы заряженной функциональной группы.

ПВПАлк с Alk=этил (Э), пропил (П) и амил (А) синтезировали исчерпывающим алкилированием фракции поли-4-винилпиридиния с $\bar{P}_w=130$ соответствующим бромистым алкилом в метаноле. Образец ПВПМ (M=метил) получали кватернизацией того же полимера диметилсульфатом. По данным УФ- и ИК-спектров, степень алкилирования образцов ПВПАлк превышала 90%. Устойчивость соответствующих НПЭК определяли по отношению к действию простых солей, добавление которых вызывает диссоциацию этих соединений на отдельные полиионы.

Эксперименты проводили добавляя NaCl в раствор НПЭК*, включающего люминесцентно меченные полиметакрилат-анионы (ПМА * , $\bar{P}_w=4100$) и поликатионы-тушители ПВПАлк, и измеряя относительную интенсивность люминесценции I/I_0 раствора (I_0 – интенсивность люминесценции раствора ПМА *Na).

Результаты экспериментов приведены на рисунке. Видно, что полный распад НПЭК* на отдельные полиионы ($I/I_0=1$) наступает при тем больших значениях концентрации соли, чем меньше атомов углерода содержится в N-алкильном заместителе ПВПАлк. Устойчивость НПЭК* уменьшается в ряду ПВПМ, ПВПЭ, ПВПП, ПВПА. Такое уменьшение стабильности НПЭК* в растворах низкомолекулярного электролита для высших гомологов ПВПАлк объясняется, по-видимому, стерическим экранированием противоположно заряженных групп полиионов. Аналогичная закономерность наблюдается для стехиометрических ПЭК, образованных ПФ-анионами и ПВПАлк: устойчивость соответствующих ПЭК по отношению к действию NaCl уменьшается в том же ряду.

ЛИТЕРАТУРА

- Изумрудов В. А., Бронич Т. К., Новикова М. Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 339.
- Izumrudov V. A., Bronich T. K., Saburova O. S., Zezin A. B., Kabanov V. A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1988. B. 9. S. 7.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в редакцию
12.I.1989