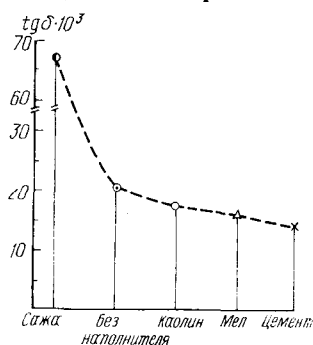


вых дисперсиях пространственных сеток, обладающих различной прочностью. Это подтверждается спектроскопическими измерениями, исследованием прочности материала на разрыв и относительного удлинения, а также данными ДТА и микроскопии [6] (см. таблицу). Установлено, что с повышением активности наполнителя понижается величина набухания образующейся структуры (рис. 4).



Таким образом, введение в бутылкаучук структурирующей добавки, наполнителей с различной природой поверхности, дисперс-

Рис. 4. Номограмма изменения тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для бутылкаучука с различными наполнителями.

ностью и формой частиц приводит к изменению прочностных и деформационных характеристик изучаемых систем. Это позволит управлять их структурными, технологическими и эксплуатационными свойствами, что важно для получения клеевых, герметизирующих и гидроизоляционных материалов.

1. Краус Дж. Усиление эластомеров / Пер. с англ. под ред. К. А. Печковского.— М.: Химия, 1968.— 484 с.
2. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров.— М.: Химия, 1977.— 304 с.
3. Печковский К. А. Сажа как усилитель каучука.— М.: Химия, 1968.— 216 с.
4. Брык М. Т. Химия поверхности дисперсных твердых веществ и ее влияние на процессы синтеза наполненных полимеров.— В кн.: Физико-хим. механика и лиофильность дисперс. систем. Киев: Наук. думка, 1982, с. 64—73.
5. Пащенко А. А., Сербин В. П., Старчевская Е. А. Вяжущие материалы.— Киев: Вища шк., 1975.— 444 с.
6. Физико-химическая механика тампонажных растворов / Н. Н. Круглицкий, И. Г. Гранковский, Т. Р. Вагнер и др.— Киев: Наук. думка, 1974.— 288 с.
7. Белов Н. В. О двух совершенных жидкостях.— В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1981, с. 5—8.
8. Круглицкий Н. Н., Кузнецов А. Д. Структурообразовательные процессы в наполненном бутылкаучуке.— Физико-хим. механика и лиофильность дисперс. систем, 1982, вып. 14, с. 75—80.
9. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров.— Киев: Наук. думка, 1974.— 196 с.
10. Толстая С. Н., Бородин В. Н. Структурообразование наполненных полимерных систем.— В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966, с. 45—48.
11. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры.— Киев: Наук. думка, 1980.— 264 с.
12. Баргенов Г. И. Структура и релаксационные свойства эластомеров.— М.: Химия, 1979.— 288 с.
13. Измайлова В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах.— М.: Наука, 1979.— 150 с.

Ин-т коллоид. химии и химии воды АН УССР, Киев

Поступила 18.05.84

УДК 541.64:547:539.55

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН-БИС-(*N,N*-ДИМЕТИЛАММОНИО-2-АЦИЛАМИДО)АЛКАН ДИХЛОРИДОВ

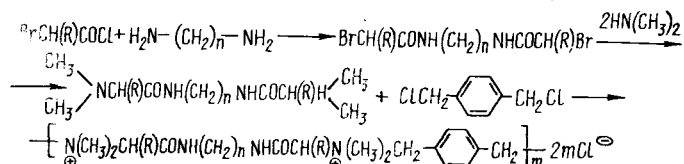
Ю. В. Светкин, В. В. Рябенко, Д. О. Тимошенко, Н. В. Дашко

Полимерные четвертичные аммониевые соли (ПЭ) известны как высокоэффективные коагулянты [1], антистатики [2], как антагонисты гепарина и биологически активные вещества [3]. В связи с этим пред-

ставляют интерес исследования гидродинамических свойств растворов ионенов [4].

Цель данной работы — исследовать гидродинамические свойства растворов ПЭ с различным гидрофильно-липофильным балансом в воде, водно-солевых и водно-органических смесях. Нами синтезирован ряд ионенов на основе бис-(хлорметил)аренов и бис-(N,N-диметиламино-2-ацетиламино)алканов, содержащих в ацильном фрагменте боковые алифатические радикалы различной длины. Гидродинамические свойства полученных ПЭ изучали вискозиметрически.

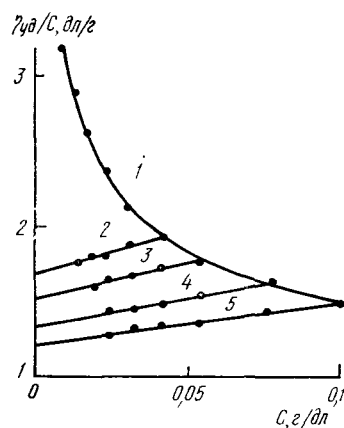
Полимерные четвертичные аммониевые соли синтезировали по описанной ранее методике [5] согласно схеме



Характеристики полученных ПЭ приведены в табл. 1. Среднечисловую молекулярную массу образцов полиэлектролитов определяли спектрофотометрическим титрованием концевых аминогрупп 0,01 н. спиртовым раствором HCl в присутствии трифенилвердазила, а также оценивали по приведенной вязкости водных растворов ионенов с концентрацией 0,1 г/дл. Измерения вязкости растворов ПЭ проводили на вискозиметре ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0,54 мм после установления температурного равновесия при $25 \pm 0,1^\circ$. Гидродинамические свойства полиэлектролитов в значительной степени определяются внутри- и межмолекулярным электростатическим взаимодействием заряженных участков цепи, что приводит к образованию развернутых конформаций [6].

С другой стороны, наличие гидрофобных групп, возможность образования внутримолекулярных солевых мостиков и водородных связей приводит к образованию компактных структур [7]. В целом конформационное состояние макромолекулы полиэлектролита определяется соотношением сил электростатических и неэлектростатических взаимодействий [8], оценить которое можно по значениям характеристических вязкостей. Резкое увеличение приведенной вязкости в области низких концентраций полимера не позволяет определить характеристическую вязкость экстраполяцией к нулевой концентрации, поэтому вискозиметрические данные были линеаризованы в координатах уравнений Фуосса [9] и Юаня — Догерти — Стивала [10]. Экстраполяцией на нулевую абсциссу рассчитаны значения характеристических вязкостей для полностью ионизированного $[\eta]_f$ и полностью неионизированного $[\eta]_c$ состояний. Очевидно, что отношение этих величин будет характеризовать изменение объема макромолекулярного клубка при изменении степени диссоциации полииона от 0 до 1. Тогда величина $\alpha = ([\eta]_f/[\eta]_c)^{1/3}$

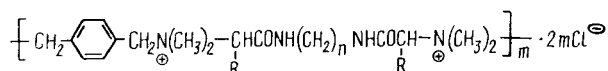
Зависимость приведенной вязкости η_{sp}/C от концентрации C для полиэлектролита ($R = \text{C}_2\text{H}_5$, $n=2$) в воде и водно-солевых растворах: 1 — вода, 2—5 — раствор KCl с ионной силой, г·ион/л: 2 — 1,217; 3 — 1,350; 4 — 1,560; 5 — 1,700.



будет характеризовать увеличение радиуса клубка в процессе полиэлектролитного набухания. Все рассчитанные параметры для водных и смешанных растворителей представлены в табл. 2. Полученные данные показывают, что характеристическая вязкость для полностью ионизиро-

Т а б л и ц а 1

Характеристики ионенов формулы



R	n	Выход, %	Найдено, %		Формула элементар- ного звена	Вычислено, %		Приведен- ная вяз- кость (C=0,1 г/дл)	m
			N	Cl		N	Cl		
CH ₃	2	97	13,15	16,18	C ₂₀ H ₃₄ N ₄ O ₂ Cl ₂	12,93	16,36	1,54	38
C ₂ H ₅	2	95	12,27	15,22	C ₂₂ H ₃₈ N ₄ O ₂ Cl ₂	12,14	15,37	1,44	44
C ₄ H ₉	2	94	10,91	13,52	C ₂₆ H ₄₆ N ₄ O ₂ Cl ₂	10,82	13,70	1,25	36
CH ₃	6	96	11,56	14,42	C ₂₄ H ₄₂ N ₄ O ₂ Cl ₂	11,45	14,48	3,21	69
C ₂ H ₅	6	96	10,97	13,48	C ₂₆ H ₄₆ N ₄ O ₂ Cl ₂	10,82	13,70	2,78	60
C ₄ H ₉	6	93	9,88	12,28	C ₃₀ H ₅₄ N ₄ O ₂ Cl ₂	9,77	12,36	0,89	24

Т а б л и ц а 2

Параметры уравнений Фуосса и Юаня—Догерти—Стивала для синтезированных ионенов

R	n	Растворитель	[η] _ф , дл/г	[η] _с , дл/г	α
CH ₃	2	Вода	13,85	0,476	3,075
C ₂ H ₅	2	»	6,93	0,681	2,166
		24 % метанол	2,75	0,628	1,636
		49 % метанол	2,11	0,509	1,606
		99 % метанол	1,62	0,504	1,476
		25 % этанол	1,76	0,624	1,413
		50 % этанол	1,15	0,518	1,305
		75 % этанол	1,75	0,160	2,219
		56 % ацетон	1,89	0,280	1,889
C ₄ H ₉	2	Вода	6,49	0,643	2,107
CH ₃	6	»	16,28	1,209	2,380
C ₂ H ₅	6	»	12,80	1,104	2,263
C ₄ H ₉	6	»	7,88	0,353	3,718

ванного полимера существенно уменьшается с удлинением боковых алкильных радикалов. Это связано, очевидно, с гидрофобными взаимодействиями, стабилизирующими компактную структуру макромолекулы. Следствием этого является и уменьшение параметра набухания α.

Введение органического растворителя в раствор полиэлектролита, с одной стороны, приводит к ослаблению электростатических взаимодействий за счет уменьшения диэлектрической постоянной растворителя и увеличения ассоциации противоионов с макроионом, а с другой — к разрушению гидрофобных и водородных внутримолекулярных связей, ответственных за образование компактных структур.

Значение истинной характеристической вязкости при бесконечно большой ионной силе раствора было получено методом иононных разбавлений [11]. Постоянство ионной силы раствора в процессе разбавления приводит к получению линейной зависимости приведенной вязкости от концентрации полимера (рисунок), что позволяет определить характеристическую вязкость при данной ионной силе раствора [η]_l, и, используя уравнение Фуосса — Штраусса [12], характеристическую вязкость при бесконечной ионной силе [η]_∞. Данные иононных разбавлений представлены в табл. 3.

На основании приведенных выше экспериментальных данных нами предпринята попытка определить некоторые макромолекулярные параметры синтезированных ионенов, а также с помощью эмпирических

Таблица 3

Макромолекулярные параметры синтезированных ионенов

R	n	Ионная сила, г-ион/л	$[\eta]_{I_i}$, дл/г	Φ_{I_i}	$[\eta]_{\infty}$, дл/г	Φ_{∞}	r_0 , нм	λ
CH ₃	2	0,973	1,630	0,292	0,719	0,662	0,33	11,57
		1,297	1,316	0,362				
		1,730	1,226	0,388				
C ₂ H ₅	2	0,617	1,700	0,401	0,884	0,770	0,31	12,76
		0,823	1,560	0,437				
		1,097	1,350	0,504				
		1,463	1,217	0,560				
C ₄ H ₉	2	0,652	1,630	0,394	0,660	0,975	0,35	12,75
		0,826	1,320	0,487				
		1,159	1,025	0,627				
CH ₃	6	1,120	2,191	0,552	1,846	0,655	0,28	12,39
		1,494	2,135	0,566				
		1,992	2,102	0,575				
C ₂ H ₅	6	0,978	3,350	0,330	1,186	0,931	0,29	9,47
		1,304	2,876	0,384				
		1,739	2,660	0,415				
C ₄ H ₉	6	0,588	1,064	0,332	0,391	0,903	0,27	11,03
		0,784	0,998	0,354				
		1,046	0,847	0,417				

констант оценить изменение неэлектростатических взаимодействий в ходе разбавления растворов полиэлектролитов. Структура полученных полимеров позволяет отнести их к полужестким макромолекулам и определить длину статистического сегмента и гидродинамический радиус макроиона, используя известную методику [13].

Величины $[\eta]_c$ и $[\eta]_{\infty}$ представляют собой характеристические вязкости при бесконечной ионной силе. Однако значение $[\eta]_c$ характеризует состояние полимера при его концентрации в растворе, стремящейся к бесконечности, то есть в условиях максимальных неэлектростатических взаимодействий, в то время как значение $[\eta]_{\infty}$ определяется экстраполяцией к нулевой концентрации. Таким образом, отношение $\Phi_{\infty} = [\eta]_c / [\eta]_{\infty}$ будет характеризовать изменение объема макромолекулярного клубка вследствие образования гидрофобных связей при бесконечной ионной силе. Тогда отношение $\Phi_{I_i} = [\eta]_c / [\eta]_{I_i}$ будет характеризовать разрушение неэлектростатических связей в процессе полиэлектролитного набухания при переходе от бесконечно большого к фиксированному значению ионной силы. Рассчитанные макромолекулярные параметры, а также значения Φ_{∞} и Φ_{I_i} представлены в табл. 3, из которой следует, что увеличение длины боковых углеводородных радикалов приводит к усилению неэлектростатических взаимодействий и образованию более компактных конформаций.

Полученные данные подтверждают, что конформации полиэлектролитов с развитой гидрофобной структурой (а следовательно, и вязкость) в водных растворах определяются соотношением сил электростатических и неэлектростатических, в первую очередь гидрофобных, взаимодействий. Подавление первых увеличением ионной силы раствора или уменьшением диэлектрической проницаемости среды приводит к исчезновению полиэлектролитных эффектов. Появление и увеличение содержания органического растворителя в водном растворе приводит к ослаблению неэлектростатических взаимодействий и образованию развернутых конформаций.

1. *Casson D., Rembaum A.* The effect of ionene polymers on a dilute clay suspension.— *J. Polym. Sci.*, 1970, 8, N 11, p. 773—783.
2. *Rembaum A., Rile H., Somoano R.* Kinetics of formation of high charge density ionene polymers.— *Ibid.*, N 7, p. 457—466.
3. *Разводовский Е. Ф.* Фармакологически активные полимерные вещества.— *Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекуляр. соединений / ВИНТИ*, 1976, 10, с. 68—71.
4. *Разводовский Е. Ф., Некрасов А. В.* Синтез и исследование полимеров, содержащих четвертичный атом азота в основной цепи макромолекулы.— *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 1971, 13, № 9, с. 1980—1985.
5. *Светкин Ю. В., Кравцов В. С., Рябенко В. В.* Синтез 2-бромацетамидов и их производных.— *Вопр. химии и хим. технологии*, 1979, вып. 55, с. 115—116.
6. *Тенфорд Ч.* Физическая химия полимеров.— *М.: Химия*, 1965.— 772 с.
7. *Бектуров Е. А.* О компактных структурах молекул полимеров в воде.— *Вестн. АН КазССР*, 1979, № 9, с. 3—9.
8. *Поп Г. С., Танчук Ю. В.* Вязкость поли-(N-алкиламида)-кислот и их солей в водных растворах.— *Укр. хим. журн.*, 1977, 43, № 9, с. 923—930.
9. *Fuoss R. M.* Viscosity function for polyelectrolytes.— *J. Polym. Sci.*, 1948, 3, N 2, p. 603—604.
10. *Yuan L., Dougherty T. J., Stivala S. S.* A semi-empirical approach to the viscosity of polyelectrolyte solutions.— *Ibid.*, 1972, A-2, 10, N 1, p. 171—189.
11. *Pals D. T. F., Hermans J. J.* New method for deriving the intrinsic viscosity of polyelectrolytes.— *Ibid.*, 1950, 5, N 3, p. 733—734.
12. *Fuoss R. M., Strauss U. P.* Electrostatic interaction of polyelectrolytes and simple electrolytes.— *Ibid.*, 1948, 3, N 2, p. 602—603.
13. *Эйзнер Ю. Е., Птицын О. Б.* Гидродинамика растворов полимеров. 5. Характеристическая вязкость полужестких макромолекул.— *Высокомолекуляр. соединения. А*, 1962, 4, № 11, с. 1725—1731.

Днепропетр. химико-технол. ин-т

Поступила 18.05.84