

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 бутилкаучук структурирующей добавки, наполнителей с различной природой поверхности, диспер-

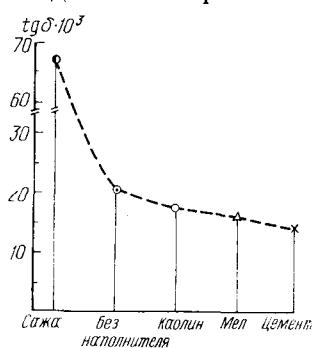


Рис. 4. Номограмма изменения тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  для бутилкаучука с различными наполнителями.

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 kleевых, 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 школа, 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., Кузнецова А. Д. Структурообразовательные процессы в наполненном бутилкаучуке.— 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., Бородина 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. Бартенев 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*-КСИЛИЕН-БИС-(N,N-ДИМЕТИЛАММОНИО- 2-АЦИЛАМИДО)АЛКАН ДИХЛОРИДОВ

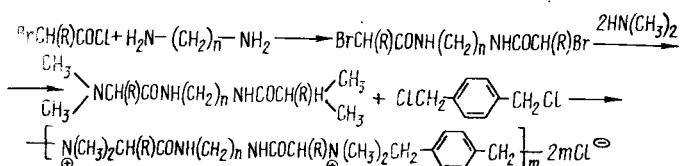
Ю. В. Светкин, В. В. Рябенко, Д. О. Тимошенко, Н. В. Дашко

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-ациламидо)алканов, содержащих в ацильном фрагменте боковые алифатические радикалы различной длины. Гидродинамические свойства полученных ПЭ изучали вискозиметрически.

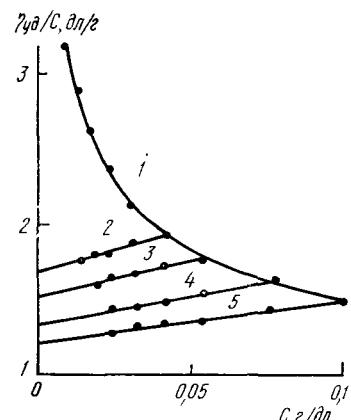
Полимерные четвертичные аммониевые соли синтезировали по описанной ранее методике [5] согласно схеме



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].

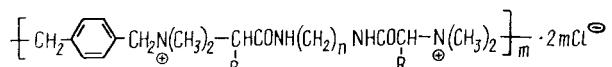
С другой стороны, наличие гидрофобных групп, возможность образования внутримолекулярных солевых мостиков и водородных связей приводит к образованию компактных структур [7]. В целом конформационное состояние макромолекулы полиэлектролита определяется соотношением сил электростатических и неэлектростатических 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 Юана — Догерти — Стиваала [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 полиона от 0 до 1. Тогда величина  $\alpha = ([\eta]_F / [\eta]_c)^{1/3}$

Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{sp}/C$  от концентрации  $C$  для полиэлектролита ( $R = C_2H_5$ ,  $n = 2$ ) 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 полимерного набухания. Все рассчитанные параметры для водных и смешанных растворителей представлены в табл. 2. Полученные данные показывают, что характеристическая вязкость для полностью ионизированного

Таблица 1  
Характеристики ионенов формулы



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

Таблица 2  
Параметры уравнений Фуосса и Юания—Догерти—Стивала  
для синтезированных ионенов

R	n	Растворитель	[η] <sub>Φ</sub> , дл/г	[η] <sub>C</sub> , дл/г	α
CH <sub>3</sub>	2	Вода	13,85	0,476	3,075
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	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 <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2	Вода	6,49	0,643	2,107
CH <sub>3</sub>	6	»	16,28	1,209	2,380
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6	»	12,80	1,104	2,263
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	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  $\alpha$ .

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 изоионных 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  $[\eta]_I$ , и, используя уравнение Фуосса — Штраусса [12], характеристическую вязкость при бесконечной ионной силе  $[\eta]_{\infty}$ . Данные изоионных 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	$\Phi_{I_i}$	$[\eta]_\infty$ , дл/г	$\Phi_\infty$	$r_0$ , нм	$\lambda$
$\text{CH}_3$	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				
$\text{C}_2\text{H}_5$	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				
$\text{C}_4\text{H}_9$	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				
$\text{CH}_3$	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				
$\text{C}_2\text{H}_5$	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				
$\text{C}_4\text{H}_9$	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 макриона, 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  $\varphi_\infty = [\eta]_c / [\eta]_\infty$  будет характеризовать изменение объема макромолекулярного клубка вследствие образования гидрофобных связей при бесконечной ионной силе. Тогда отношение  $\varphi_{I_i} = [\eta]_c / [\eta]_{I_i}$  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  $\varphi_\infty$  и  $\varphi_{I_i}$  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 приводят 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 / ВИНИТИ, 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-алкиламидо)-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