

$g_{11}' + g_{22}' + 2g_{12}'$  можно найти исходя из формул (5) и (7), что дает величину  $-6,8 \pm 1,0$ , откуда  $g_{22}' = -12,3 \pm 1,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Таким образом, для мольного объема дихлоралканов  $\text{CH}_2\text{Cl} - (\text{CH}_2)_z - \text{CH}_2\text{Cl}$  с  $Z \geq 6$  можно записать с точностью не хуже 0,5%  $V_2 = 16,47Z + 82,92 - 24,6/Z$

Обращает на себя внимание большое отрицательное значение функции  $g_{22}'$ , что, по-видимому, связано с сильным взаимодействием между собой полярных  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -групп по сравнению с  $\text{CH}_3$ -группами, для которых  $g_{11}' = 6,2 \text{ см}^3/\text{моль}$ . В таком случае ослабление взаимодействий между этими полярными и неполярными группами должно приводить к заметному уменьшению абсолютной величины  $g_{12}'$ , что и наблюдается в действительности:  $g_{12}' = -0,3 \pm 0,7$ .

Из приведенного выше анализа погрешностей видно, что для надежного определения функций, входящих в квадратичные члены формул (4) и (5), необходимо иметь прецизионные данные по плотности для серии полимергомологов с точностью до сотых процента. Можно отметить также, что пренебрежение этими членами эквивалентно предположению об аддитивности мольных вкладов в объем звеньев цепи и концевых групп, которое обычно используют на практике [4–6]. Полученные в этой работе данные позволяют оценить ошибки, связанные с расчетами плотности на основе гипотезы аддитивности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев В. М. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 1, с. 39.
2. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / Под ред. Татевского В. М. М.: Гостехиздат, 1960, с. 20.
3. Heric E. L., Coursey B. M. Chem. Engng Data, 1971, v. 16, p. 185.
4. Ueberreitor K., Rohde-Liebenau U. Makromolek. Chem., 1961, B, 49, S. 164.
5. Géczy I. Plaste und Kautschuk, 1966, B, 13, S. 11.
6. Van-Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 47.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
24.X.1980

УДК 541.64:539.55:532.77

#### ВЯЗКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДЕКСТРАНА

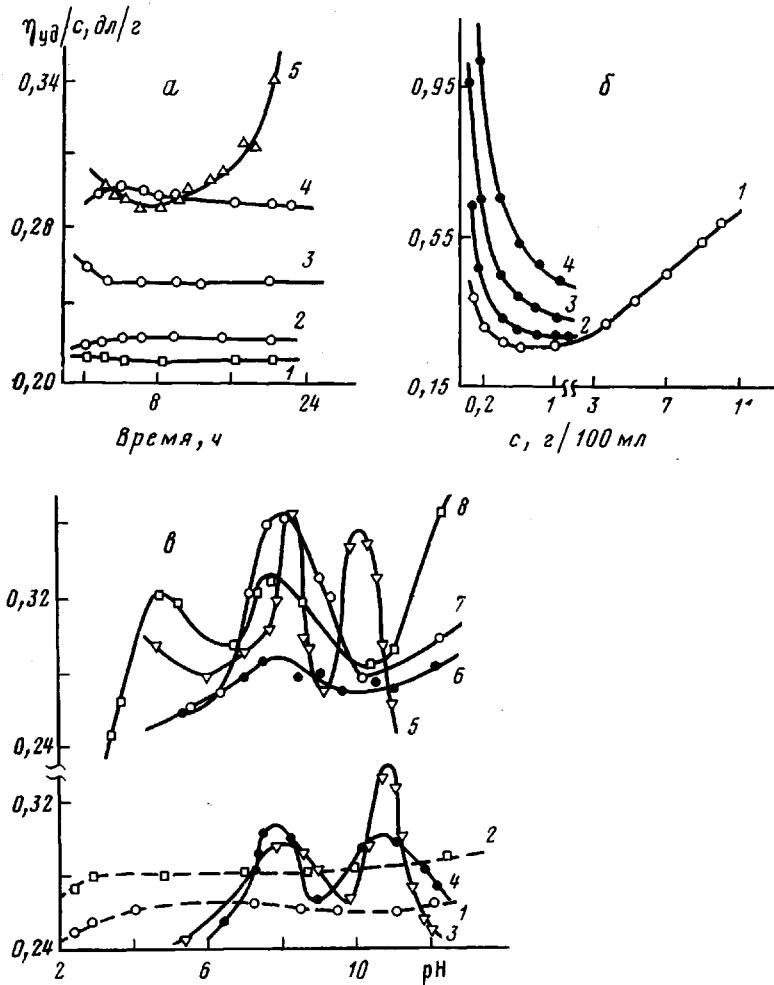
Толмачев В. Н., Луговая З. А., Половинкина Л. И.,  
Пономарева Е. И.

Изучению вязкости растворов декстрана посвящено большое число работ. Результаты многих из них обсуждены в обзоре [1]. Установлено, что в водных растворах гибкие макромолекулы гидролизованного декстрана свернуты в плотные клубки. Эта конформация сохраняется до  $M=2 \cdot 10^3$ , ниже которой макромолекулы декстрана приобретают стержневидную форму [2].

Наличие неорганических солей в водных растворах декстрана приводит к существенному изменению их вязкости. Однако вязкостные свойства таких растворов изучены недостаточно. В работе [3] показано, что в присутствии одних солей вязкость возрастает, а в присутствии других падает, причем однозначного объяснения наблюдаемого влияния неорганических солей нет. Несомненно, что изменение вязкости обусловлено различным и в ряде случаев противоположным действием катионов и анионов, а также зависит от природы растворителя и растворенного вещества. Как известно [4], изменение вязкости жидкостей при добавлении неорганических солей можно связать с увеличением или уменьшением энергии, обуславливающей трансляционное движение молекул жидкости, причем это изменение энергии зависит от знака и величины заряда и размера ионов.

В работе изучена вязкость водных растворов декстрана в различных условиях в присутствии и в отсутствие сульфатов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ .

Использовали отечественный клинический декстран с  $M=(60\pm 10)\cdot 10^3$ , основные характеристики которого приведены в работе [5]. Методика приготовления растворов была описана ранее [6]. Вязкость определяли с помощью вискозиметра Уббелоде по известной методике [7] при температуре  $25\pm 0,1^\circ$ . На рисунке, а (кривые 1–3) показана полученная нами зависимость приведенной вязкости  $\eta_{sp}/c$  с растворов декстрина от времени. Как видно, вязкость изменялась в течение первых двух часов, а затем оставалась постоянной на протяжении суток. Этого времени вполне



Зависимость вязкости растворов от времени (*a*), концентрации и ионной силы (*b*), pH среды (*c*). *a*: 1 –  $c=0,324 \text{ г/дл}$ ; 2 –  $c=0,324 \text{ г/дл} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\mu=0,1$ ); 3–5 –  $c=1,62 \text{ г/дл}$ ; pH 11,  $T=22,50^\circ$ ; *b*: 1 – декстран; 2–4 – декстран +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\mu=0,1$ ); 0,3; 0,6; *c*: 1 – декстран; 2 – декстран +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 3, 4 – декстран +  $1,4\cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$ ; 5 – декстран +  $5,0\cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Cu}^{2+}$ ; 6 – декстран +  $1,2\cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Zn}^{2+}$ ; 7 – декстран +  $9,6\cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Mn}^{2+}$ ; 8 – декстран +  $6,0\cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Fe}^{3+}$

достаточно для проведения последующих экспериментов. Относительная ошибка измерений вязкости составляла  $\pm 0,6\%$ . При длительном хранении (4–5 сут) в растворах появлялся нитевидный осадок, что можно связать с жизнедеятельностью микрофлоры.

Результаты измерений приведенной вязкости растворов декстрина при изменении их концентраций показаны на рисунке, *б*. При  $c>1\%$  наблюдают прямолинейную зависимость, что согласуется с литературными данными. Необычно ведут себя растворы с концентрацией декстрина меньше 1%, а именно: при разбавлении происходит возрастание приведенной вязкости, причем тем больше, чем выше ионная сила раствора. Этот факт вряд ли можно объяснить проявлением полизелектролитных свойств дек-

страна, поскольку в условиях эксперимента ( $\text{pH} \approx 5$ ) в этом полисахариде не происходит ионизации гидроксильных групп глюкопиранозных звеньев. По литературным данным,  $K_a = 1,1 \cdot 10^{-14}$  [8]; кроме того, повышение ионной силы раствора приводит не к уменьшению вязкости, что характерно для растворов полиэлектролитов, а к ее существенному увеличению. Так, о большом влиянии сульфата натрия свидетельствуют следующие данные: при разбавлении чистого раствора декстрина в 10 раз его вязкость возрастает всего в 1,5 раза, а в присутствии соли при  $\mu = 0,1$  — в 4 раза и при  $\mu = 0,6$  — в 5 раз.

Возрастание вязкости растворов декстрина при разбавлении может быть связано с набуханием плотно свернутых макромолекул этого полимера, обусловленное увеличением их степени сольватации и разрушением внутримолекулярных водородных связей. В присутствии растворенной соли может проявиться дополнительный эффект упорядочивающего действия ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  на структуру воды [4]. Кроме того, диффузия гидратированных ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , имеющих большую плотность заряда, внутрь свернутых макромолекул декстрина будет приводить к их набуханию, в результате чего вязкость должна возрастать.

В связи с проводимыми нами исследованиями комплексообразующих свойств декстрина представляло интерес изучить влияние ионов переходных металлов на вязкость его растворов. Для этого были использованы растворы, содержащие 1,62 г/100 мл декстрина, с ионной силой 0,1. Измерения проводили при различных значениях  $\text{pH}$ .

Ранее нами было установлено [9, 10], что декстрин способен связывать ионы металлов в щелочных средах. По данным работы [11], в растворах полисахаридов в этих условиях возможны различные окислительные процессы, причем окисление может приводить к деструкции макромолекул, что обуславливает падение вязкости растворов полисахаридов [12]. Декстрин в обычных условиях устойчив к действию кислот и щелочей [13]. При более жестком режиме ( $60^\circ$ , 1 н.  $\text{KOH}$ ) на восстанавливающих концах макромолекулярной цепи возможно образование карбоксильных групп, которые предохраняют декстриан от дальнейшего деструктивного действия щелочи [14].

В связи с поставленной выше задачей было исследовано изменение во времени вязкости щелочного раствора декстрина ( $\text{pH} 11$ ) при  $22^\circ$  и  $50^\circ$ . Как видно из рисунка, *a* (кривые 4 и 5), вязкость растворов существенно не меняется при  $22^\circ$ , а при  $50^\circ$  после 6–8 ч она увеличивается. Возможно, что это связано с ионизацией карбоксильных концевых групп и гидроксильных групп декстрина в щелочной среде. При проведении экспериментов деструкции не наблюдали.

Зависимость приведенной вязкости растворов декстрина от  $\text{pH}$  среды показана на рисунке, *b* (кривые 1 и 2). Как видно, и в присутствии и в отсутствие  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  вязкость декстриана с ростом  $\text{pH}$  несколько возрастает, что может быть связано с проявлением слабых полиэлектролитных свойств полимера.

Своебразное изменение приведенной вязкости растворов декстрина в зависимости от  $\text{pH}$  наблюдали в присутствии ионов переходных металлов (рисунок, *c*, кривые 3–6). В кислой среде, где, по нашим данным [10], комплексообразование отсутствует, приведенная вязкость близка к вязкости декстриана. При повышении щелочности раствора для разных металлов при различных значениях  $\text{pH}$  наблюдали существенное увеличение вязкости. Поскольку ранее было показано, что при этих значениях  $\text{pH}$  начинается комплексообразование, этот процесс и является причиной роста вязкости. Как видно из рисунка, зависимость приведенной вязкости от  $\text{pH}$  имеет сложный характер. На кривых наблюдается 1–2 максимума, причем их положение зависит от природы металлоионов. Максимум в области  $\text{pH} 8$  характерен для всех металлов в то время как второй максимум наблюдали только для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , и он менее устойчив

во времени, чем первый. Полученные нами кривые достаточно воспроизведимы, при увеличении pH нет видимых признаков образования осадков.

Аналогичные изменения вязкости растворов наблюдали в ряде работ для полиэлектролитов и целлюлозы. Эти изменения авторы объясняли процессами комплексообразования [15, 16]. Однако столь сложный характер кривых вряд ли можно объяснить однозначно. Исследуемые растворы являются сложными равновесными системами, состояние которых зависит от pH среды. При увеличении pH возможно развитие процессов ступенчатого комплексообразования и усложнение строения координационных узлов. Возможно также увеличение степени гидролиза ионов металлов и участие в построении координационных узлов различных гидроксоформ этих ионов, что может быть причиной изменения конформации макромолекул и соответственно вязкости растворов. Вязкость может также изменяться в связи с ассоциацией макромолекул за счет межмолекулярных взаимодействий. Наконец, может иметь значение различное влияние многозарядных ионов металлов и сопутствующих анионов, а также образующихся макромолекулярных комплексов на структуру растворителя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вирник А. Д., Хомяков К. П., Соколова И. Ф. Успехи химии, 1975, т. 44, № 7, с. 1280.
2. Kunihiko G. Makromolek. Chem., 1971, B, 148, S. 229.
3. Bianchi E., Cohio G., Ciferri J. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, № 13, p. 4563.
4. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
5. Толмачев В. Н., Луговая З. А., Ищенко И. К., Валаханович А. И., Заборонок В. У. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 419.
6. Луговая З. А., Толмачев В. Н., Найден В. И., Валаханович А. И., Зарецкая Р. В. Хим.-фарм. ж., 1976, т. 10, № 11, с. 111.
7. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Изд-во АН СССР, 1978. 320 с.
8. Vink H. Acta Chem. Scand., 1963, v. 17, № 9, p. 2324.
9. Толмачев В. Н., Луговая З. А., Мартirosyan T. M., Заборонок В. У., Валаханович А. И. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 10, с. 756.
10. Толмачев В. Н., Луговая З. А. Высокомолек. соед., Б., 1976, т. 18, № 7, с. 548.
11. Маят Н. С., Голова О. П. Успехи химии, 1959, т. 28, № 9, с. 1114.
12. Буянов В. К., Конкин А. А. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 6, с. 889.
13. Розенфельд Е. Л. Успехи биол. химии, 1958, т. 3, с. 368.
14. Cox J. S. G., Moss G. F. Carbohydrate Res., v. 11, № 1, p. 77.
15. Марина Н. Г., Монаков Ю. Б. В кн.: Химия и физикохимия высокомолекулярных соединений. Уфа: Изд-во БФ АН СССР, 1976, с. 116.
16. Блешинский С. В. О всаливании органических веществ. Фрунзе: Илим, 1976. 164 с.

Харьковский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
23.XI.1980

УДК 541.64:532.77:539.2

#### СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИ-Н-МЕТИЛОЛАКРИЛАМИДОМ

**Новичкова Л. М., Бельникович Н. Г., Назарова О. В.,  
Калашник Л. Г., Панов Ю. Н.**

В настоящее время проявляется большой интерес к исследованиям, посвященным изучению строения мочевиноформальдегидных олигомеров (МФО), так как они давно нашли широкое практическое применение [1, 2]. Изучение возможности модификации олигомерных систем высокомолекулярными и другими соединениями имеет существенное значение [3]. В работе [4] было установлено, что гидрогели из водных растворов поли-N-метилолакриламида (ПМАА) способны в зависимости от молеку-