

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-

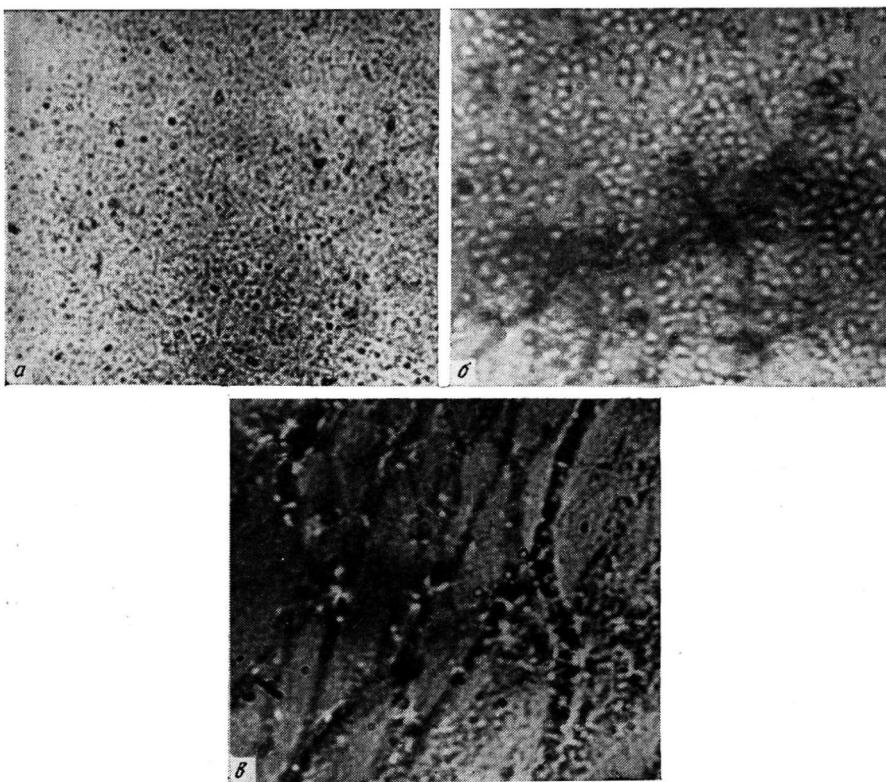


Рис. 1. Микрофотографии пленок из МФО (а), ПМАА (б) и смеси полимер – олигомер (в)

лярной массы исходного полимера в различной степени набухать в водной среде. Общим в природе ПМАА и МФО является наличие метилоламидных групп, способных образовывать пространственную сетку по конденсационному механизму, что и приводит к образованию гелей. Известно, что скорость гелеобразования при поликонденсационных процессах определяется концентрационными и температурными факторами. Влияние гидродинамического поля на кинетику указанных процессов изучено сравнительно мало.

Цель настоящей работы — доказательство наличия химического взаимодействия между ПМАА и МФО, приводящего к гелеобразованию, и влияния градиента скорости при сдвиговом течении на кинетику перехода растворов — гель в кислой среде.

Для проведения исследований были синтезированы мочевиноформальдегидные и тиомочевиноформальдегидные олигомеры (ТМФО) по способу, описанному в работе [5]. Монометилтиомочевину синтезировали по методике работы [6]. Для всех синтезов использовали реактивы марки х.ч. ПММА получали в соответствии с работой [7] методом полимераналогичного превращения из полиакриламида с  $M = 2,5 \cdot 10^5$ . Образование гидрогелей из указанных систем осуществляли введением соляной кислоты от 0,5 до 6 вес.% при 20°. Для доказательства химической связи между компонентами раствора проводили реакцию конденсации метилольных групп ПМАА и серосодержащих соединений. Процесс останавливали при достижении заметной вязкости раствора. ПМАА выделяли осаждением из раствора в этиловый спирт. Содержание серы в полимере определяли элементным анализом.

Измерение вязкости растворов проводили на вискозиметре «Реотест» с рабочим узлом цилиндр — цилиндр в интервале градиентов скорости  $9 - 7 \cdot 10^2$  с<sup>-1</sup>. Исходная вязкость 40 вес.% раствора МФО составляла  $5 \cdot 10^{-3}$  Па·с, раствора ПМАА (5 вес.%) —  $5 \cdot 10^{-2}$  Па·с и смеси полимер — олигомер (в соотношении 1 : 10 общей концентрации 20 вес.%) —  $2,5 \cdot 10^{-2}$  Па·с. Микрофотографии пленок из высушанных гидрогелей получали на приборе МБИ-6 в проходящем свете ( $\times 140$ ).

Длительное наблюдение за растворами МФО, модифицированными ПМАА, показало, что они стабильны во времени. При введении в растворы кислотного катализатора происходило постепенное увеличение вязкости и образование гидрогелей. На микрофотографиях пленок из высущенных гидрогелей ПМАА, МФО и совмещенной системы полимер — оли-

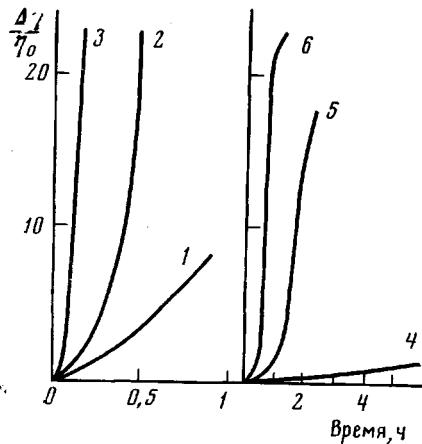


Рис. 2

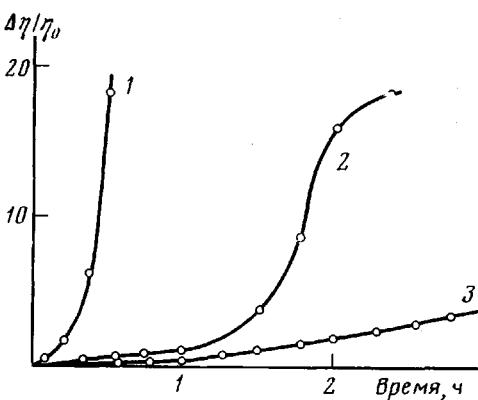


Рис. 3

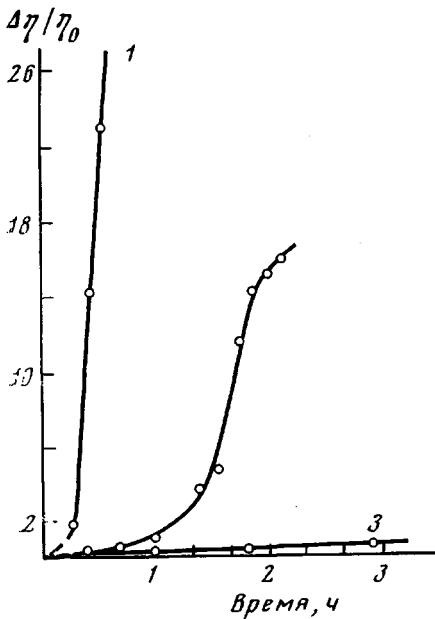


Рис. 4

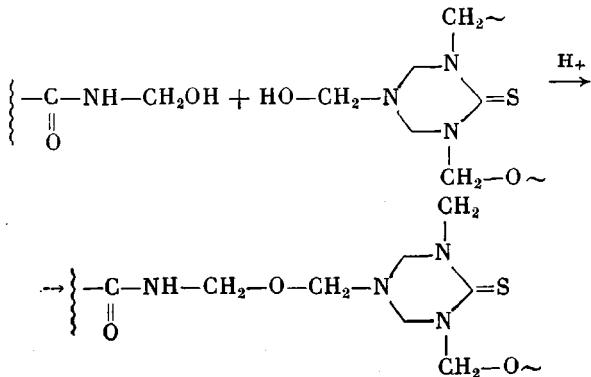
Рис. 2. Относительный рост вязкости 40%-ных водных растворов МФО (1–3) и смеси МФО с ПМАА (10 : 1) (4–6) во времени при содержании HCl 0,5 (1, 4), 3 (2, 5) и 6% (3, 6)

Рис. 3. Кинетика гелеобразования водных растворов МФО (1), МФО – ПМАА (10 : 1) (2), ПМАА (3);  $\gamma = 81 \text{ c}^{-1}$ , 3% HCl

Рис. 4. Кинетика гелеобразования смеси МФО с ПМАА (10 : 1) при градиентах скорости – 9 (1), 81 (2), 729  $\text{c}^{-1}$  (3). Гелеобразование в присутствии 3% HCl

гомер (рис. 1) видно, что ПМАА и МФО обладают хорошо выраженной глобулярной структурой, совмещенная система — вытянутыми включениями. Это могло свидетельствовать об образовании новой надмолекулярной структуры, которая возникала в результате физического и химического взаимодействия между компонентами системы. Для доказательства химической связи между ПМАА и олигомерами были синтезированы серосодержащие низкомолекулярные соединения (монометилтиомочевина и ТМФО) и подобраны условия реакции конденсации между метилоламидными группами ПМАА и модельных соединений. Было показано, что в случае реакции ПМАА с монометилтиомочевиной переосажденный полимер содержал до 0,5 вес.-% серы, а при взаимодействии с ТМФО —

2,4 вес.% серы. Наиболее вероятно, что реакция между макромолекулами полимера и олигомерами, имеющими, по данным работы [1], в своем составе триазиновые циклы различной степени замещения при атомах азота, происходила по схеме



Следующей частью исследований было изучение влияния градиента скорости на время перехода раствора в гидрогель вследствие образования пространственной химической сетки между макромолекулами растворенных веществ. На рис. 2 представлена концентрационная зависимость времени гелеобразования (относительный прирост вязкости во времени —  $\Delta\eta/\eta_0$ ) рассматриваемых систем от количества катализатора при градиенте скорости  $\dot{\gamma}=81 \text{ c}^{-1}$ . Видно, что с увеличением содержания в растворах кислоты сокращается время гелеобразования, которое, очевидно, обусловлено процессом структурирования в системе (процесс гелеобразования сопровождается прогрессивным нарастанием вязкости).

Кривые нарастания вязкости при течении в сдвиговом поле для трех различных исследованных систем, содержащих по 3 вес.% катализатора, представлены на рис. 3. Как можно видеть, введением полимера и изменением его количества можно регулировать время гелеобразования.

На рис. 4 продемонстрировано влияние градиента скорости на кинетику структурирования совмещенной системы. Данные рис. 4 наглядно показали, что с увеличением скорости сдвига время перехода раствора в гель существенно снижается.

Таким образом, показано образование сетки химических связей олигомеров с ПМАА в водном растворе в кислой среде. По изменению вязкости выявлены условия структурирования растворов полимер — олигомер в зависимости от количества катализатора и концентрации компонентов. Установлено замедляющее действие увеличения градиента скорости на кинетику гелеобразования.

Авторы благодарят Е. Н. Ростовского за полезные советы в проведении работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я., Гурман И. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 776.
2. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я., Смирнова Л. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 793.
3. Николаев А. Ф., Охриденко Г. И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979, с. 118.
4. Соломченко Н. Я., Новичкова Л. М., Ростовский Е. Н., Серб-Сербина Н. Н. Коллоидн. ж., 1967, т. 29, № 1, с. 171.
5. Андрианов К. А., Кардашев Д. А. Практические работы по искусственным смолам. М.-Л.: Госхимиздат, 1946, с. 200.
6. Шайбер И. Химия и технология искусственных смол. М.-Л.: Госхимиздат, 1949, с. 269.
7. Новичкова Л. М., Калашник Л. Г., Ростовский Е. Н. В кн.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 123.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
26.XI.1980