

Таблица 2

**Кинетические параметры процесса деструкции полимеров с пиридиниевыми группами**

Характер ионогенных групп полимеров	pKa аминов	n	$\Delta E_a$ , кДж/моль	A, с <sup>-1</sup>	$k_{468} \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>
Пиридиниевые	5,17	0,7	80	$2,4 \cdot 10^6$	3,2
2-Метилпиридиниевые	5,97	1,2	91	$1,1 \cdot 10^8$	7,2
3-Метилпиридиниевые	5,68	0,8	86	$1,1 \cdot 10^7$	3,2
4-Метилпиридиниевые	6,02	0,8	91	$2,4 \cdot 10^7$	1,7
2,6-Диметилпиридиниевые	6,75	1,2	102	$1,6 \cdot 10^9$	6,3

дит к уменьшению скорости реакции деструкции. С другой стороны, введение заместителей в положение 2 и 6 пиридинового кольца вызывает возрастание величины предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, т. е. способствует увеличению скорости разрушения пиридиниевых групп. В результате суммарного воздействия обоих факторов, как видно из сопоставления величин температур отщепления пиридиниевых и метилпиридиниевых групп и констант скорости данных реакций при 468 К (табл. 2), наблюдается тенденция к снижению термической устойчивости функциональных групп в ряду 4-метилпиридиниевые > 3-метилпиридиниевые ≈ пиридиниевые > 2,6-диметилпиридиниевые > 2-метилпиридиниевые.

Факт выделения свободных оснований при деструкции изученных полимеров позволил разработать методику изучения состава ионогенных групп полифункциональных пиридиниевых и хинолиниевых анионитов. Результаты исследований ряда полимеров по данной методике приведены в работах [8, 9].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тулупов П. Е. Стойкость ионообменных материалов. М., 1984. 232 с.
2. Штамберг Ю., Юрачка Ф. // Журн. прикл. химии. 1962. Т. 35. № 10. С. 2295.
3. Уэндландт У. Термические методы анализа. М., 1978. 526 с.
4. Шкарин А. В., Топор Н. Д., Жаброва Г. М. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 11. С. 2832.
5. Гетероциклические соединения. Т. 1/Под ред. Эльдерфилда Р. М., 1953. С. 311.
6. Spinner E. // J. Chem. Soc. 1963. № 11. Р. 3870.
7. Рогожин С. В., Даванков В. А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 6. С. 1286.
8. Балакин В. М., Выдрин А. Ф. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 1. С. 156.
9. Балакин В. М., Выдрин А. Ф. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 1. С. 159.

Уральский лесотехнический институт  
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию  
24.02.89

УДК 541.64:535.557

© 1989 Н. Е. Дьяконова, Ю. В. Бресткин, С. А. Агранова,  
В. Г. Погребняк, С. В. Твердохлеб

#### ЭФФЕКТЫ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ В ПРОДОЛЬНЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Предложен способ расчета величины предельно возможного ДЛП, соответствующего развернутому состоянию макромолекул, при различии показателей преломления полимера и растворителя. Продемонстрирована возможность достижения практически полного разворачивания макромолекул ПЭО при продольном течении его водного раствора.

Для изучения динамики изолированных макромолекул в растворах используют сильные продольные гидродинамические поля. Метод генерирования таких полей между соосными капиллярами или щелями был пред-

ложен в работе [1]. Используя этот метод, авторы работ [2–4] показали возможность практически полного разворачивания макромолекул гибко-цепного полимера (ПС) при больших градиентах скорости. О степени развернутости полимерных цепей судили по величине отношения  $\Delta n/\Delta n_\infty$ , где  $\Delta n$  – измеренное ДЛП;  $\Delta n_\infty$  – предельно возможное ДЛП, рассчитываемое для используемой концентрации раствора.

Следует отметить, что при расчетах  $\Delta n_\infty$  необходимо учитывать эффекты ДЛП, связанные с различием показателей преломления полимера и растворителя. Однако в работе [2] этими эффектами пренебрегали, вероятно, учитывая, что ПС обладает большой собственной оптической анизотропией. В работах [3, 4] для исключения этих эффектов в качестве растворителя применяли бромоформ, показатель преломления которого совпадал с показателем преломления ПС. Очевидно, что использованные в работах [2–4] методы оценки  $\Delta n_\infty$  не являются универсальными. В частности, они совершенно непригодны для изучения динамики макромолекул в таких технически важных растворах, как водные растворы ПЭО и поликариламида, используемых в качестве противотурбулентных присадок.

Настоящая работа преследовала двоякую цель: во-первых, предложить способ расчета величины предельно возможного ДЛП раствора при различии показателей преломления полимера и растворителя, и, во-вторых, продемонстрировать возможность достижения практически полного разворачивания макромолекул ПЭО при продольном течении его водного раствора.

Известно, что ДЛП полимерного раствора, подвергаемого одноосной деформации, обусловлено оптической анизотропией и ориентацией сегментов макромолекул [5]

$$\Delta n = \frac{2\pi}{9} \frac{(n^2+2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2) N' F \quad (1)$$

Здесь  $n$  – показатель преломления раствора;  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  – разность поляризуемостей сегмента;  $N'$  – их число в единице объема;  $F$  – параметр ориентации, равный  $(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2$ ;  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  – среднеквадратичный косинус угла  $\theta$  ориентации сегментов, отсчитываемый относительно главного направления растяжения раствора. Величина  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  определяется как [6]

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = (\alpha_1 - \alpha_2)_e + (\alpha_1 - \alpha_2)_f + (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}, \quad (2)$$

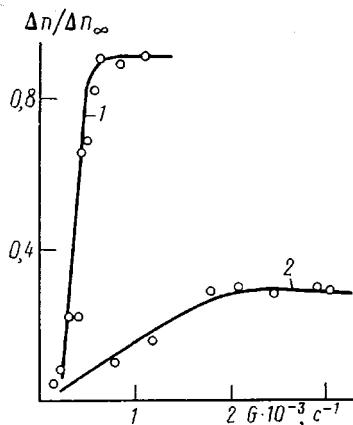
где  $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$  – разность поляризуемостей сегмента, обусловленная его собственной оптической анизотропией;  $(\alpha_1 - \alpha_2)_f$  и  $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$  – вклады в разность поляризуемостей сегмента, обусловленные соответственно анизотропией макроформы молекулярной цепи и анизотропией формы самого сегмента (анизотропия микроформы).

Согласно работе [7],  $(\alpha_1 - \alpha_2)_f \rightarrow 0$  для предельно развернутого состояния макромолекулы, а

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} = \left( \frac{n_p^2 - n_s^2}{4\pi n_s} \right)^2 (L_2 - L_1) \frac{M_s}{\rho N_A}, \quad (3)$$

где  $n_p$  и  $n_s$  – показатели преломления полимера и растворителя;  $L_1$  и  $L_2$  – коэффициенты, зависящие от асимметрии формы сегмента;  $N_A$  – число Авогадро;  $M_s$  – ММ сегмента;  $\rho$  – плотность полимера.

Предложенный здесь метод расчета  $\Delta n_\infty$  использовали при интерпретации экспериментальных данных, полученных при изучении динамики водного раствора ПЭО. При расчетах  $\Delta n_\infty$  для исследуемого раствора принимали  $(\alpha_1 - \alpha_2)_e|_{\text{ПЭО}} = 18 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  [8];  $M_s = 308$ ;  $\rho = 1,12 \text{ г}/\text{см}^3$ ;  $n = n_s = 1,338$ ;  $n_p = 1,46$ . Значение  $L_2 - L_1$ , равное 5,4, было определено по приведенной в работе [6] зависимости  $L_2 - L_1(p)$ , где  $p$  – отношение длины сегмента к его поперечному размеру. Было найдено  $\Delta n_\infty = 4,12 \cdot 10^{-2} \text{ с} (\text{г}/\text{см}^3)$ . Вклад анизотропии микроформы сегмента ПЭО в значение  $\Delta n_\infty$  составляет  $\sim 36\%$ .



Зависимость  $\Delta n/\Delta n_\infty$  от  $G$  для водного раствора ПЭО в капиллярной (1) и щелевой (2) реооптических установках

Из рисунка видно резкое изменение отношения  $\Delta n/\Delta n_\infty$  в сравнительном узком диапазоне  $G$ . При генерировании гидродинамического поля в капиллярной установке для  $G \approx 600 \text{ с}^{-1}$   $\Delta n/\Delta n_\infty$  достигает 0,95. Это свидетельствует о практически полном разворачивании молекул ПЭО в осесимметричном гидродинамическом поле. Утверждение о почти полном разворачивании цепей ПЭО в продольном поле содержится в работах [10, 11]. Однако это утверждение не было обосновано сопоставлением измеренного ДЛП с предельно возможным. Менее эффективно воздействие на раствор ПЭО плоского гидродинамического поля: отношение  $\Delta n/\Delta n_\infty$  достигало лишь 0,3. Аналогичные результаты были получены в работе [9] при изучении растворов ПС в бромоформе. Здесь также была зафиксирована большая эффективность воздействия гидродинамического поля, генерируемого в капиллярной установке, на полимерные цепи, что объяснялось большим приближением этого поля к продольному.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Frank F. C., Keller A., Mackley M. R. // Polymer. 1971. V. 12. № 6. P. 467.
- Farrel C. J., Keller A., Miles M. J., Pope D. P. // Polymer. 1980. V. 21. № 11. P. 1292.
- Brestkin Yu. V. // Acta Polymerica. 1987. B. 38. № 8. S. 470.
- Brestkin Yu. V., Saddikov I. S., Agranova S. A., Baranov V. G., Frenkel S. Ya. // Polymer Bull. 1986. V. 15. P. 147.
- Новейшие методы исследования полимеров/Под ред. Ки Б. М., 1966. С. 146.
- Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 518.
- Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 5. С. 740.
- Магарик С. Я., Светлов Ю. Е., Готлиб Ю. Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1991.
- Холмуминов А. А., Амрибахишов Д. Х., Меленевская Е. Ю., Бресткин Ю. В., Френкель С. Я., Эгонник В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 725.
- Keller A., Müller A. J., Odell J. A. // Progr. Colloid and Polymer Sci. 1987. V. 75. P. 179.
- Chow A., Keller A., Müller A. J., Odell J. A. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 1. P. 250.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
27.02.89