

(H₇); 7,26 (H_A, ³J=8,24 Гц); 7,31 г (H_B, ³J=4,58 Гц); 7,76 г (H_B, ³J=8,24 Гц); 8,11 г (H₂, ³J=4,58 Гц).

Сочетание *n*-толуидина с азуленом. По такой же методике из 0,72 г азулена и 0,66 г *n*-толуидина получено 1,21 г (86%) *n*-толил-азо-азулена. ПМР-спектр (CDCl₃): 2,42 с (PhCH₃); 7,24 г (H₅, ³J=9,19 Гц); 7,29 г (H_A, ³J=8,46 Гц); 7,37 т (H₇, ³J=4,78 Гц); 7,39 с (H₃); 7,67 т (H₆, ³J=10,30 Гц); 7,89 г (H_B, ³J=8,09 Гц); 8,26 г (H₄, ³J=9,19 Гц); 8,31 г (H₂, ³J=4,41 Гц); 9,30 г (H₈, ³J=9,93 Гц).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А. А., Черкашин М. И., Сельская О. Г., Лиманов В. Е. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 12. С. 1817.
2. Simionescu Cr., Dumitrescu Sv., Persec V. // Plaste und Kautschuk. 1973. В. 20. № 12. S. 913.
3. Кикоть Г. С. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979. 152 с.
4. Лукашевич В. О. // Успехи химии. 1948. Т. 17. № 6. С. 692.
5. Anderson A., Phodes R. // J. Organ. Chem. 1965. V. 30. № 5. P. 1666.
6. Серенсон Ю., Кемпбелл Т. // Препаративные методы химии полимеров. М., 1963. С. 199.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию:
19.07.88

УДК 541.64:532.3:539.199

Ю. В. Бресткин, С. Я. Френкель, Е. В. Чубарова,
Б. Г. Беленький, С. А. Агранова, В. В. Несторов,
Л. З. Виленчик, А. А. Холмуминов

ДЕСТРУКЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИСТИРОЛА В СИЛЬНОМ ПРОДОЛЬНОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Методом эксклюзионной жидкостной хроматографии изучены изменения ММР полистирола ($M_w=10^7$) при воздействии на его разбавленный раствор продольного гидродинамического поля. При таком воздействии разрывы макромолекул происходят преимущественно посередине. Величина эффективного времени жизни цепи как целого в продольном поле является сильно убывающей функцией ММ цепи и градиента скорости.

Одним из важных, но нерешенных к настоящему времени вопросов экспериментальной физики полимеров является вопрос об устойчивости изолированной цепи к силовым воздействиям. В конечном счете именно эта характеристика макромолекулы и определяет прочность высокоориентированных волокон с большой долей так называемых проходных цепей [1]. С проблемой устойчивости макромолекул приходится сталкиваться и при хроматографическом определении ММР образцов большой ММ [2], при использовании малых полимерных добавок для гашения турбулентности [3], при закачивании разбавленных полимерных растворов в нефтеноносные пласти для повышения нефтеотдачи [4].

Препятствием для оценки устойчивости цепи являлось отсутствие метода, при применении которого макромолекулы в разбавленном растворе подвергались бы сильному, но контролируемому механическому воздействию. В этом плане большой интерес вызывает метод генерирования мощного продольного (безвихревого) гидродинамического поля в зазоре между соосными капиллярами [5]. Уже первые работы [6], выполненные с использованием этого метода, подтвердили предсказание о том, что в продольном поле макромолекулы длинноцепочечных полимеров должны подвергаться разрыву преимущественно посередине [7]. Однако далеко не полно решены вопросы, связанные с обработкой и интерпретацией данных, получаемых указанным методом. В частности, тезис о преимуществ-

венном разрыве макромолекул посередине не подкреплен прямым анализом ММР продуктов деструкции.

Настоящая работа посвящена исследованию распада макромолекул ПС при воздействии на его разбавленный раствор продольного гидродинамического поля.

Образец ПС ($M_w=9,95 \cdot 10^6$, $M_n=8,25 \cdot 10^6$) был получен методом анионной полимеризации. Эксперименты проводили с раствором ПС в бромоформе. Концентрация раствора $c=6,6 \cdot 10^{-4}$ г/см³, характеристическая вязкость $[\eta]=1360$ см³/г при 298 К, т. е. $c[\eta]=0,9$.

Гидродинамический узел установки, использованный для генерирования продольного поля в растворе, изображен на рис. 1. Здесь схематично показаны линии тока и цилиндрическая оптически анизотропная область раствора при включенном поле. Внутри этой области макромолекулы практически полностью развернуты [8]. Градиент скорости g потока жидкости в зазоре между соосными капиллярами определяли по формулам, приведенным в работе [8]. Для ускорения процесса разрыва макромолекул эксперименты проводили при $g=3 \cdot 10^3$ и 10^4 с⁻¹. Это на 2 порядка выше критического градиента, при котором начинается разворачивание полимерных цепей [9]. Сильную деструкцию с заметным падением ММ наблюдали лишь при многократном пропускании раствора через систему капилляров.

ММР исходного образца и продуктов распада в силовом поле определяли с помощью эксклюзионной жидкостной хроматографии на экспериментальной лабораторной установке. Насос шприцевого типа с постоянным расходом (от хроматографа «Вариан»), скорость элюирования 6 см³/ч. Детектор — дифференциальный рефрактометр растрового типа с чувствительностью $2 \cdot 10^{-5}$. Использовали две колонки из нержавеющей стали длиной 30 см и внутренним диаметром 4 мм каждая, заполненные макропористым стеклом со средним диаметром пор 4000 Å. Размер частиц стекла 15 ± 3 мкм. Объем пробы 0,02 см³, концентрация в пробе $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ г/см³. Элюентом служил ТГФ.

Условия проведения хроматографического эксперимента исключали деструкцию высокомолекулярной части образца по крайней мере вплоть до $M \approx 20 \cdot 10^6$ (предел разрешения с данным размером пор), что было подтверждено прямыми экспериментами.

Результаты исследований воздействия сильного гидродинамического поля на раствор ПС суммированы на рис. 2 и в таблице. Рис. 2 демонстрирует обусловленные разрывом макромолекул изменения ММР. В таблице приведены значения M_w и M_n продуктов распада, вычисленных по их ММР. Указано, сколько раз N_c раствор был пропущен через систему капилляров, прежде чем были достигнуты приведенные значения средних ММ. Даны также отношения радиусов r_a анизотропных областей к радиусу r_k внутреннего канала капилляра.

Из таблицы видно, что после 500-кратного прохождения раствора через гидродинамическую ячейку при $g \approx 3 \cdot 10^3$ с⁻¹ средняя ММ полимера упала вдвое. При этом отношение M_w/M_n существенно не изменилось: исходный образец имел $M_w/M_n=1,21$, конечный — 1,29. Это свидетельствует о преимущественном разрыве цепей примерно посередине, а не о беспорядочном распаде, при котором $M_w/M_n \rightarrow 2$. Последующее воздействие гидродинамического поля при том же градиенте скорости ($\approx 3 \cdot 10^3$ с⁻¹) не приводило к заметной деструкции макромолекул. Поэтому дальнейшее разрушение полимера проводили при большем значении $g=10^4$ с⁻¹.

Характеристики продуктов деструкции

N_c^*	$g \cdot 10^{-3}$, с ⁻¹	$\frac{r_a}{r_k}$	$M_w \cdot 10^{-6}$	$M_n \cdot 10^{-6}$	M_w/M_n	$\bar{t} \cdot 10^3$, с	τ , с
0	3,3	—	9,95	8,25	1,21	0,9	0,028
90	3,3	0,35	7,11	5,41	1,32	1,1	0,084
200	3,3	0,275	6,08	4,53	1,34	1,2	0,34
510	3,3	0,225	5,31	4,10	1,29	0,5	0,024
850	10	0,150	4,12	3,25	1,27		

* Средние значения на интервалах N_c .

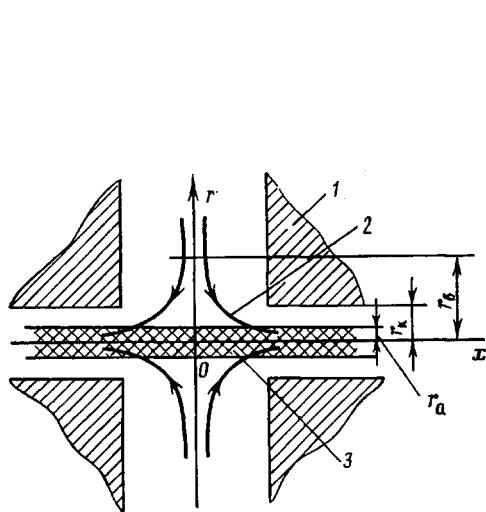


Рис. 1

Рис. 1. Система соосных капилляров; 1 – стенки капилляров, 2 – линии тока, 3 – оптически анизотропный шнур

Рис. 2. Изменения ММР в гидродинамическом поле. $M_n \cdot 10^{-6} = 8,25$ (1); 5,41 (2); 4,10 (3) и 3,25 (4)

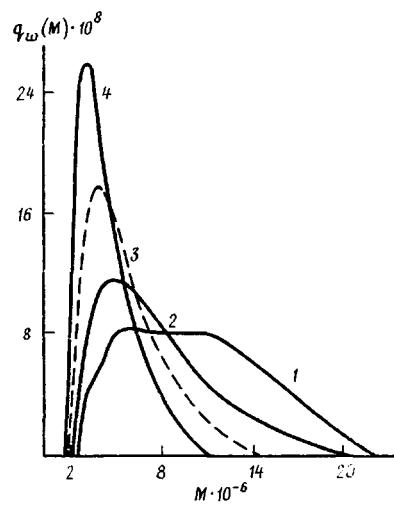


Рис. 2

Перейдем к оценке эффективной константы τ скорости деструкции, характеризующей время жизни полимерной цепи как целого в силовом поле. Для этого предварительно необходимо определить время воздействия поля на пробную цепь при однократном прохождении раствора через систему капилляров. Согласно работе [9], в осесимметричном продольном поле время перемещения пробной цепи от r_b до r может быть определено как

$$t = \frac{2}{\sigma} \ln \frac{r_b}{r} \quad (1)$$

Здесь r_b – расстояние от оси x , на котором начинается воздействие поля, растягивающего макромолекулы в направлении указанной оси. При значениях g , значительно превосходящих критическое, r_b по порядку величины совпадает с внутренним радиусом капилляров. Чтобы найти среднее время \bar{t} воздействия поля на макромолекулы, достигшие развернутого состояния, необходимо произвести усреднение t по сечению оптически анизотропной области раствора

$$\bar{t} = \frac{1}{\pi r^2} \int_0^{r_a} \int_0^{2\pi} t r dr d\phi \quad (2)$$

Это дает

$$\bar{t} = \frac{2}{g} \left[1 + 2 \ln \frac{r_b}{r_a} \right] \quad (3)$$

Подставляя в полученную формулу значения g и r_a/r_b , приведенные в таблице, находим $\bar{t} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ с для $g = 3,3 \cdot 10^3$ с⁻¹ и $\bar{t} \approx 0,5 \cdot 10^{-3}$ с для $g = 10^4$ с⁻¹.

Оценку эффективной константы скорости деструкции макромолекулы в силовом поле произведем, пренебрегая изменениями полидисперсности полимера. Будем также считать, что внутри ограниченного интервала времени воздействия гидродинамического поля, когда ММ уменьшается не более, чем в 1,5 раза, пробная полимерная цепь может разорваться только один раз. Введенные приближения позволяют при оценке τ ограни-

ничиться анализом изменений только M_n . Полагая, что количество макромолекул, разрушенных за бесконечно малый интервал времени dt пропорционально величине этого интервала и числу неразрушенных цепей в растворе, можно записать

$$dn = (nsdt)/\tau \quad (4)$$

Здесь $s = (r_a/r_k)^2$ — множитель, учитывающий что разрыву подвергаются только те макромолекулы, траектории премещения которых в зазоре между капиллярами пересекают оптически анизотропный шнур. Переходя к конечным интервалам Δt времени воздействия, из уравнения (4) имеем

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{s\Delta t}{\tau}\right), \quad (5)$$

где $n_0 \sim 1/M_n$ — исходное количество полимерных цепей в растворе. Следует подчеркнуть, что поскольку в формуле (2) не учтена возможность многократных разрывов каждой из полимерных цепей, ее можно применять лишь для достаточно малых, хотя и конечных интервалов времени воздействия поля на раствор. Нами эта формула используется для интервалов $\Delta t = \bar{t}(N - N')$, где N и N' — два смежных в таблице значения количества пропусканий раствора через систему капилляров. Легко убедиться, что на каждом интервале M_n меняется не более, чем в 1,5 раза. На первом интервале $n_0 \sim (8,25 \cdot 10^6)^{-1}$, на втором $n_0 \sim (5,41 \cdot 10^6)^{-1}$ и т. д.

Так как при одном акте деструкции в растворе появляются две новые цепи, общее количество цепей в произвольный момент времени равно

$$n' = n + 2(n_0 - n) \quad (6)$$

Учитывая, что $n' \sim (M_n')^{-1}$, из уравнений (5) и (6) получаем

$$\frac{M_n'}{M_n} = 2 - \exp\left[-\frac{s\bar{t}(N - N')}{\tau}\right], \quad (7)$$

где M_n соответствует N , а M_n' соответствует N' . Комбинируя это выражение с уравнением (3), получаем формулу

$$\tau = \frac{2}{g} [2 \ln(r_a/r_k) - 1] \left(\frac{r_a}{r_k}\right)^2 \left[\frac{N - N'}{\ln\left(2 - \frac{M_n'}{M_n}\right)} \right], \quad (8)$$

пригодную для нахождения времени τ жизни цепи в гидродинамическом поле.

Результаты расчетов τ по данным описанных выше экспериментов также представлены в таблице. Видно, что по мере развития процесса деструкции при градиенте скорости $\sim 3 \cdot 10^3$ с⁻¹ значения τ увеличиваются от 0,03 до 0,3 с. Это произошло в результате 500-кратного пропускания раствора через систему капилляров. При этом значения M_n упали с $8,25 \cdot 10^6$ до $4,10 \cdot 10^6$: количество цепей в растворе увеличилось примерно вдвое и в среднем на каждую цепь пришлось по одному акту деструкции. Сильный рост τ свидетельствует о резком увеличении устойчивости макромолекулы к воздействию продольного гидродинамического поля при уменьшении ее ММ.

Эксперименты, выполненные с градиентом скорости $\sim 10^4$, дают ответ на вопрос, как сказывается увеличение градиента скорости g на устойчивость цепи к деструкции. Сравнивая данные, полученные при $g = 3 \cdot 10^3$ и 10^4 с⁻¹ легко убедиться, что при увеличении g значения τ уменьшаются на порядок. Таким образом, проведенные эксперименты показали, что устойчивость макромолекулы как целого к воздействию продольного гидродинамического поля является сильно убывающей функцией как ММ, так и градиента скорости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frenkel S. Ya. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1977. № 58. P. 195.
2. Giddings J. C., Grushka E., Cates J. // Advances in Chromatography. V. 1. N. Y., 1982. 286 p.
3. Белоусов Ю. П. Противотурбулентные присадки для углеводородных жидкостей. Новосибирск, 1986. 144 с.
4. Григорашенко Г. И., Зайцев Ю. В., Кукин В. В., Мамедов Ю. Г., Мирзаджанзаде А. Х., Хасаев А. М., Шеецов И. А. Применение полимеров в добывче нефти. М., 1978. 213 с.
5. Frank F. C., Keller A., Mackley M. R. // Polymer. 1971. V. 12. № 6. P. 467.
6. Odell J., Keller A., Miles M. J. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 1. P. 7.
7. Frenkel J. // Acta Phys.-Chim. USSR. 1944. V. 19. № 1. P. 51.
8. Brestkin Yu. V., Saddikov I. S., Agranova S. A., Baranov V. G., Frenkel S. Ya. // Polymer Bull. 1986. V. 15. P. 147.
9. Brestkin Yu. V. // Acta Polymerica. 1987. V. 38. № 8. S. 470.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
21.07.88

УДК 541.64:539.199

Н. А. Буданов, А. Р. Басаев, М. Е. Соловьев,
Ю. Е. Шапиро

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФРАГМЕНТАРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ СШИТОГО *цис*-ПОЛИБУТАДИЕНА

Методом релаксометрии ЯМР ^{13}C изучено влияние набухания спищого полибутадиена СКД в *o*-дихлорбензоле на фрагментарную подвижность сетки и растворителя. Подвижность различных ядер *o*-дихлорбензола по-разному меняется с изменением его концентрации в полимере. Наиболее чувствительной к концентрации является неполярная часть молекулы растворителя. С увеличением концентрации растворителя в наибольшей степени возрастает подвижность атомов углерода метиленовых групп полимера в присоединении 1,2, которые в отсутствие растворителя наиболее заторможены.

Исследование частоты локальных движений в сетчатых эластомерах представляет значительный интерес, поскольку позволяет получать важную информацию о структуре сетки [1] и ее взаимосвязи с релаксационными и механическими свойствами.

Ранее [2] методом релаксометрии ядер ^{13}C было исследовано влияние степени сшивания *цис*-полибутадиена СКД на фрагментарную подвижность групп цепи, а также групп, непосредственно соединенных с поперечными связями. Было показано, что различные группы цепи неодинаково реагируют на появление химической сетки. Можно ожидать, что при заданной густоте сетки различные группы цепи по-разному должны реагировать на изменение термодинамических параметров системы, например наличия низкомолекулярной добавки. Это влияние должно в первую очередь отражать особенности структурной организации сетчатого полимера — характер упаковки цепей, типы взаимодействующих групп.

Объектом исследования служил вулканизованный полибутадиен СКД с содержанием звеньев 1,4-*цис* (85,77%), 1,4-*транс* (10,73%) и 1,2 (3,5%). Сшивание проводили тетраметилтиурамдисульфидом при дозировке 5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. Для полного удаления из образцов остатков непрореагировавшего вулканизующего агента проводили их экстракцию ацетоном. Концентрацию поперечных связей в спищом полимере определяли методом равновесного набухания в толуоле, используя уравнение Флори — Ренера [3]. Для исследованных вулканизаторов концентрация поперечных связей составляла $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В качестве низкомолекулярной до-