

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, К. Ф. ЛЯШЕВ, О. Г. НОВИК

## К ВОПРОСУ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНЫХ ПРИСАДОК

В настоящее время турбулентный поток растворов полимеров является одним из весьма важных объектов исследования. Это вызвано тем, что незначительные концентрации высокополимерных добавок позволяют снизить турбулентное сопротивление трения в 2,5–3 раза (<sup>1–3</sup>). К их числу относятся как природные, так и синтетические полимеры (<sup>1</sup>). Наиболее эффективными оказались полиокс WSR-301 с молекулярным весом  $4 \cdot 10^6$  и полиокс-коагулянт, мол. вес которого  $6 \cdot 10^6$ . На основании экспериментальных исследований, проведенных как в нашей стране (<sup>4–8</sup>), так и за рубежом (<sup>1–3</sup>, <sup>9</sup>, <sup>10</sup>), установлено, что наибольшей противотурбулентной эффективностью обладают полимеры, имеющие высокий молекулярный вес, а также линейное строение и гибкость макроцепи. Бесспорно, эффект Томса в полимергомологическом ряду проявляется уже при молекулярном весе порядка  $10^5$  (<sup>1–3</sup>, <sup>9</sup>, <sup>10</sup>). Причем с увеличением молекулярного веса полимера линейность и гибкость макроцепи возрастают, а концентрация, соответствующая наибольшему эффекту снижения сопротивления трения, резко уменьшается.

Анализируя обширный экспериментальный материал по эффекту Томса и сопоставляя его с физико-химическими свойствами полимеров, разумно допустить, что высокий молекулярный вес, линейное строение и гибкость макроцепи полимера являются условием необходимым, но недостаточным.

Так, согласно работам Хойта и Фэйбулы (<sup>1</sup>), полиокс WSR-35 и поливиниловый спирт с одним и тем же мол. весом  $2 \cdot 10^5$  имеют линейное строение макроцепи. Однако для полиокса WSR-35 противотурбулентные свойства проявляются при концентрации 70 мг/л, в то время как для поливинилового спирта способность снижать сопротивление трения в широком диапазоне концентраций не обнаруживается (<sup>1</sup>). В случае полиакриламида с мол. весом  $5 \cdot 10^6$  (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>) наибольшее снижение сопротивления трения наблюдается при концентрации 100 мг/л.

Для полиокса WSR-301 с мол. весом  $4 \cdot 10^6$  концентрация, при которой проявляется наибольший эффект, составляет 10–30 мг/л (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>, <sup>9</sup>).

Приведенные нами примеры показывают, что гашение турбулентных пульсаций вблизи твердой границы потока нельзя объяснить высокой степенью полимеризации, линейным строением и гибкостью макроцепи. Разнообразие гидродинамического поведения водных растворов полимеров еще более проявляется в условиях свободной турбулентности (<sup>11</sup>, <sup>12</sup>) и при наличии достаточно развитой шероховатой поверхности (<sup>12</sup>, <sup>13</sup>).

Мы полагаем, что максимальная эффективность высокомолекулярных полиэтиленоксидов в снижении сопротивления трения обусловлена прежде всего их возможностью образовывать спиральную конформацию микромолекул в кристаллическом состоянии и сохранять ее при растворении.

Природа спиральной конформации, которая бы соответствовала минимальной энергии макроцепи типа  $\left( \begin{array}{c} -\text{C}-\text{CH}-\text{N} \\ \parallel \quad | \quad | \\ \text{O} \quad \text{R} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$ , была впервые рас-



Рис. 1. Электронная микроскопия сложноупорядоченных спиральных образований полиэтиленоксида-301. Негативное контрастирование уранилацетатом (10 000 ×)

смотрена Полингом и другими (14). Способность полипептидов принимать спиральную конформацию обусловлена наличием внутримолекулярных связей  $=\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}$ , образование которых более вероятно, чем межмолекулярных водородных связей в складчатых структурах с сильно вытянутой формой полипептидной цепи (15).

Данных о спиральной конформации макромолекул полиоксиэтилена с необычно высокой степенью кристалличности опубликовано не было (16). Известно, что полиэтиленоксиды характеризуются наличием двух форм макроцепи (17). Малой степени полимеризации соответствует зигзагообразная форма цепи. При более высоких степенях полимеризации  $n > 10$  макромолекула принимает извилистую форму. Хотя при такой форме макроцепей полиэтиленоксидов и сохраняются значения валентных углов атомом углерода и кислорода (18), однако расположение извилистой макромолекулярной цепи в одной плоскости, по-видимому, энергетически не выгодно.

Основываясь на аналогии с полиоксиметиленовой цепью, следует предположить, что в элементарную ячейку полиокса входят 36 звеньев, принадлежащих 4 макроцепям. При этом каждые 9 мономерных звеньев макромолекулы, благодаря атомам кислорода, должны образовывать вокруг оси линейной молекулы спираль с периодом идентичности 19,5 Å (18). Поскольку в литературе отсутствуют прямые доказательства существования спиральной конформации отдельных макромолекул полиэтиленоксидов или их надмолекулярных образований, была предпринята попытка изучить их структуру методом электронной микроскопии.

Микрофотографирование производилось на электронном микроскопе УЭМ-100. Объектом исследования служил полиокс WSR-301 с мол. весом  $4 \cdot 10^6$ . Концентрация полимера, наносимая на угольную подложку, составляла 0,0001%. Контраст электронно-микроскопического изображения объекта осуществлялся методом оттенения и негативного контрастирования. Фотографирование объекта производилось при 10 000-кратном увеличении.

На рис. 1 представлены видимые в электронный микроскоп высшие формы сложноупорядоченных спиральных образований, строительным материалом которых являются так называемые вторичные структуры. Последние характеризуются геометрически упорядоченным расположением соседних звеньев макроцепи относительно друг друга (19).

Более десятка спиральных макромолекул, скручиваясь между собой, утрачивают практически полностью свою индивидуальность. С потерей подвижности отдельных макромолекул гибкость такой структуры (рис. 1) соответственно также уменьшается.

Итак, проведенные нами электронно-микроскопические исследования показали, что спиралевидные образования свойственны не только биополимерам (14, 20), но и высококристаллическим полиэтиленоксидам.

В этом смысле макромолекулы полиокса по своему конформационному строению напоминают спиральную структуру  $\alpha$ -белков и биспиральную конформацию макромолекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК).

Наиболее яркое сходство полиокса и ДНК проявляется в их гидродинамическом поведении. Так, вязкость 0,05–0,5% растворов полиоксов и солей нуклеиновых кислот настолько велика, что эти растворы способны к загустеванию (20). Как для тех, так и для других растворов очень высокие значения характеристической вязкости (10, 20).

Столь специфические свойства водных растворов полиоксов, проявляемые и в турбулентном режиме течения, можно объяснить спирально-биспиральной структурой их макромолекул только при условии стабильности спиралей в предельно разбавленных растворах высокополимеров.

Как известно, спиральная структура макромолекул относительно стабильна в концентрированных растворах. При разбавлении раствора спиральная форма более вытянута (14), что сопровождается потерей устойчивости конформационного состояния макроцепей вплоть до их разрыва.

Чтобы сохранить спиральную конформацию в предельно разбавленных растворах таких полимеров, энергия взаимодействия между молекулами растворителя и гидрофильными группами макроцепи не должна превышать энергию внутримолекулярных (водородных) связей, стабилизирующих спиральную конформацию макроцепей (<sup>14</sup>, <sup>19</sup>). Однако такие условия мало реализуемы.

Поскольку с потерей спиральной конформации макроцепей их способность снижать гидродинамическое сопротивление трения исчезает, возникает необходимость изыскания эффективных способов стабилизации спиральной конформации макромолекул в разбавленных растворах высокополимеров. В случае ДНК, особенно эффективны некоторые двухвалентные ионы (например,  $Mg^{2+}$ ), которые образуют специфические комплексы с ионизованными фосфатными остатками, расположенными вдоль цепи (<sup>14</sup>). Что касается принципа подбора спиральных стабилизаторов для водных растворов полиэтиленоксидов, то это будет предметом специального обсуждения в следующем нашем сообщении.

Киевский технологический  
институт пищевой промышленности

Поступило  
8 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. W. Hoyt, A. G. Fabula, V Symposium on Naval Hydrodynamics, Bergen, Norway, 1964. <sup>2</sup> У. Горин, И. Норберги, Теоретические основы инженерных расчетов, Тр. Американск. общ. инженеров-механиков, М., № 4, 1967. <sup>3</sup> J. Lumley, Appl. Mechanics Rev., v. 20, № 12, 1139 (1967). <sup>4</sup> Г. И. Баренблатт, В. Н. Калашников, Изв. АН СССР, Механика жидкости и газа, № 3, 68 (1968). <sup>5</sup> Н. Г. Васецкая, В. А. Исслевич, Сборн. Научная конфер., Инст. механики МГУ, Тез. докл., М., 1970, стр. 8. <sup>6</sup> Ю. Ф. Иванюга, И. Д. Желтухин, Н. А. Сергиевский, Тр. Всесоюз. симпозиума по проблемам турбулентных течений, Наука, 1970, стр. 32. <sup>7</sup> В. А. Базилевич, А. Н. Шабрин, Сборн. Гидромеханика АН УССР, в. 17, 105 (1971). <sup>8</sup> И. К. Никитин, И. Г. Позняк, А. В. Дзевалтовский, Сборн. Гидромеханика АН УССР, в. 19, 87 (1971). <sup>9</sup> W. Castro, W. Squire, Appl. Sci. Res., v. 10, 81 (1967). <sup>10</sup> E. Merrill, K. Smith et al., Trans. Soc. Rheol., v. 10, 1, 335 (1966). <sup>11</sup> G. E. Gadd, Nature, № 4983, 463 (1965). <sup>12</sup> Г. И. Баренблатт, В. А. Городцов, В. Н. Калашников, Тепло- и массоперенос, т. 3, Минск, 1968, стр. 3. <sup>13</sup> Е. Р. Линдгрен, Г. Т. Хут, Прикладная механика, Тр. Американск. общ. инженеров-механиков, № 2, М., 1968. <sup>14</sup> Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, М., 1967. <sup>15</sup> M. L. Huggins, J. Polymer Sci., v. 27, 305 (1958). <sup>16</sup> Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, Л., 1968. <sup>17</sup> Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, Л., 1935. <sup>18</sup> Н. Шенфельд, Неионогенные моющие средства, М., 1965. <sup>19</sup> А. Фрей-Висслинг, К. Мюлемалер, Ультраструктура растительной клетки, М., 1968. <sup>20</sup> Б. Иргенсонс, Природные органические макромолекулы, М., 1965.