

12. Панфилов В. В., Верещагин А. Ф. Парамагнитный резонанс сернистого марганца в широком интервале температур.— Докт. АН СССР, 1964, т. 154, № 4, с. 819.
13. Gastner J., Newell J. S., Holton W. C., Slichter C. P. Note on the paramagnetic resonance of iron in glass.— J. Chem. Phys., 1960, v. 32, № 3, p. 668.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
20.V.1980

УДК 541.64:532.77:539.199

ЗАВИСИМОСТЬ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДА ОТ СТРУКТУРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ

Бельникович Н. Г., Болотникова Л. С., Коростелева Е. А.,
Кочеткова И. С., Новичкова Л. М., Панов Ю. Н.,
Ростовский Е. Н., Френкель С. Я.

Водорастворимые полимеры приобретают все большее промышленно-технологическое значение. Так, в предельно разбавленных растворах присутствие небольших количеств полиоксиэтилена или поликарбамиды (ПАА) приводит к снижению гидродинамического сопротивления потока благодаря способности этих макромолекул гасить турбулентные вихри [1]. Более концентрированные растворы ПАА применяются для увеличения нефтеотдачи горных пластов путем вытеснения нефти из них [2]. Водные растворы поли-N-метилолакриламида (ПМАА) могут найти применение в качестве гидроизоляционного материала в горнорудном деле при водозащите подземных сооружений [3], так как после нагнетания в горную породу они могут образовывать водонерастворимые гидрогели.

Для объяснения особенностей поведения таких полимеров необходимо знание реологических характеристик их растворов.

Цель настоящей работы — исследование градиентных зависимостей вязкостей растворов ПАА и ПМАА при различных молекулярных массах образцов в температурном интервале 20—50°.

ПАА получали методом радикальной полимеризации в водном растворе с применением окислительно-восстановительной системы персульфат калия — сульфит натрия при 25°. Полимер очищали осаждением в ацетон [4]. Молекулярную массу рассчитывали в соответствии с формулой работы [5]

$$[\eta] = 7,3 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.75}$$

ПМАА синтезировали [6] путем обработки ПАА различных молекулярных масс в водном растворе формалином в щелочной среде. Полученный полимер осаждали в этиловый спирт. Содержание метилольных групп определяли иодометрически [6]; оно составляло 85—90 мол. %.

Измерение вязкости проводили на вискозиметре «Реотест» с рабочим узлом цилиндр — цилиндр в интервале градиентов скорости 3—1312 с⁻¹ и ВМВ (вискозиметр малых вязкостей), изготовленном в СКБ Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, в диапазоне градиентов скорости 0,1—4·10³ с⁻¹. Рабочий узел прибора цилиндр — цилиндр. Диапазон измеряемых вязкостей 0,001—30 Па·с.

Исследование градиентных зависимостей вязкости проводили в растворах при концентрации полимера 0,01 вес. % и выше. Вплоть до концентрации 10 % для низкомолекулярного образца ПМАА ($M=3 \cdot 10^5$) никаких аномалий в поведении раствора не наблюдали. В области градиентов скорости 1—4·10³ с⁻¹ растворы проявляют ньютоновский характер течения. Это свидетельствует об отсутствии каких-либо структурных образований типа флукуационных сеток, разрушающихся при воздействии

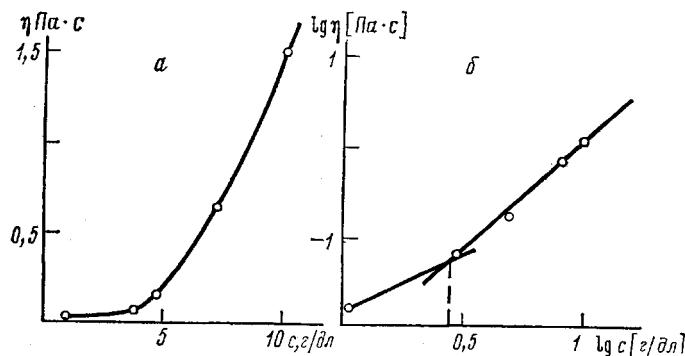


Рис. 1. Концентрационная зависимость вязкости η (а) и логарифма вязкости (б) для ПМАА ($M=3 \cdot 10^5$) в воде при градиенте скорости 1000 с^{-1}

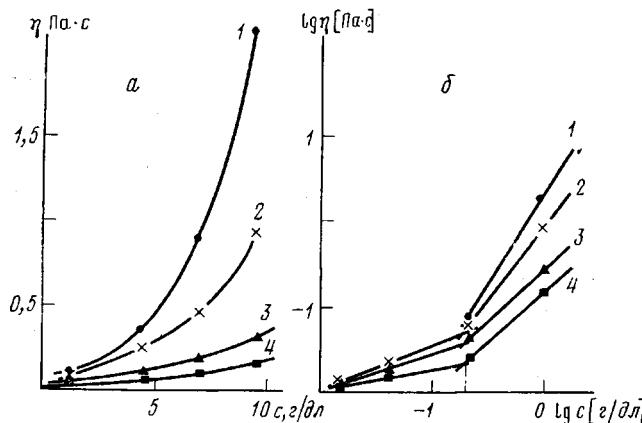


Рис. 2. Концентрационная зависимость вязкости η (а) и логарифма вязкости (б) для ПМАА ($M=10^7$) в воде при градиентах скорости 10 (1), 100 (2), 1000 (3) и 4000 с^{-1} (4)

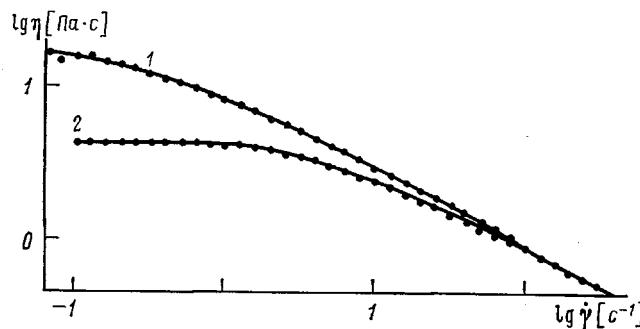


Рис. 3. Кривые течения водных 1%-ных растворов ПАА (1) и ПМАА (2)

поля градиента скорости у этих растворов. Зависимость вязкости от концентрации c может быть описана формулой (рис. 1)

$$\eta \sim c^{2,4} \quad (\text{для } c > 2,75 \text{ вес. \%})$$

$$\eta \sim c^1 \quad (\text{для } c < 2,75 \text{ вес. \%})$$

Критическая концентрация (c_{kp}) перехода в концентрированное состояние составляет 2,75 вес. % для низкомолекулярного образца, причем это состояние соответствует умеренно концентрированному раствору, по-

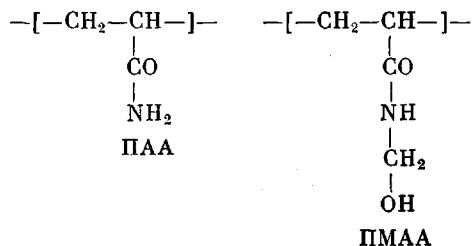
скольку при развитии непрерывной пространственной сетки до завершения показатель степени в вышеуказанной зависимости достигает величины 5 и более [7].

Для высокомолекулярного ПМАА ($M=10^7$) область умеренно концентрированного состояния достигается при значительно более низких концентрациях ($c_{kp}=0,1$ вес.%) (рис. 2). Показатель степени в концентрационной зависимости вязкости становится выраженной функцией градиентов скорости, т. е. у растворов проявляется явно неньютонаевский характер течения. Это означает, что механизм повышения вязкости растворов при росте их концентрации уже связан с образованием флюктуационной сетки, подверженной разрушению под действием поля градиента. Однако низкое значение показателя степени в концентрационной зависимости вязкости, заметно отличное от 5, свидетельствует о том, что система не находится в концентрированном состоянии. Переход же ее в умеренно концентрированное состояние происходит, когда параметр $c_{kp}[\eta]$ достигает ~ 2 . Аналогичные значения этого параметра наблюдали ранее для других гибких и полужестких полимеров [8].

О незавершенности образования пространственной флюктуационной сетки свидетельствует и низкое значение теплоты активации вязкого течения, равное 10 кДж/моль и мало отличающееся от этой величины для чистого растворителя.

Отметим, что область концентрации выше 1 вес.% для высокомолекулярного образца не рассмотрена нами, так как для практики представляют интерес именно низкоконцентрированные растворы.

Характерно, что растворы ПМАА и ПАА той же степени полимеризации с одинаковым ММР ведут себя иначе в области малых градиентов скорости (рис. 3). Причина этого может быть связана с различным характером водородных связей, которые образуются между цепями этих двух полимеров, имеющих различные функциональные группы



Водородная связь у акриламидных звеньев образуется за счет взаимодействия амидных групп, а у метилолакриламидных групп в образовании водородных связей участвуют и гидроксильные группы. Такая «смешанная связь» ослабляет прочность узлов флюктуационной сетки, вследствие чего вязкость при очень малых градиентах скорости у эквиконцентрированных растворов снижается заметным образом. Более того, у растворов ПМАА наблюдали довольно широкую область ньютонаевского течения. У растворов ПАА, по крайней мере в исследованном интервале градиентов скорости, вязкость нарастает с понижением градиента скорости. Можно лишь предполагать, что ньютонаевская область течения находится за пределами области, доступной измерениям на использованной аппаратуре.

Полученный результат может быть объяснен существованием в растворе ПАА дополнительной флюктуационной сетки с пониженной прочностью узлов. Эта сетка легко разрушается под действием малых градиентов скорости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kale D. D., Mashelkar R. A., Ubbrech J. Drag reduction in rotational viscoelastic boundary layer flows.— Nature Phys. Sci., 1973, v. 242, № 115, p. 29.
2. Пат. 3747676 (США).

3. А. с. 622965 (СССР). Тампонажный раствор / Калашник Л. Г., Новиков Л. М., Ростовский Е. Н.—Опубл. в Б. И., 1978, № 33.
4. Коростелева Е. А., Дымарчук Н. П., Мищенко К. П. Способ получения эффективного полиакриламидного флокулянта.—Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, № 6, с. 1404.
5. Кленин С. И., Курлянкина В. И., Молотков В. А., Троицкая А. В., Выкова Е. Н., Новикова Л. М. Исследование водных растворов линейных и разветвленных полиакриламидов гидродинамическими методами.—В кн.: Тезисы докладов на XIX научн. конференции ИВС АН СССР, 1979, с. 93.
6. Новикова Л. М., Калашник Л. Г., Ростовский Е. Н. Синтез поли-N-метилолакриламида методом полимераналогичного превращения.—В кн.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 123.
7. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 210.
8. Древаль В. Е. Исследование в области реологии концентрированных растворов гибко- и жесткоденных полимеров: Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Свердловск: УГУ, 1973, с. 101.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

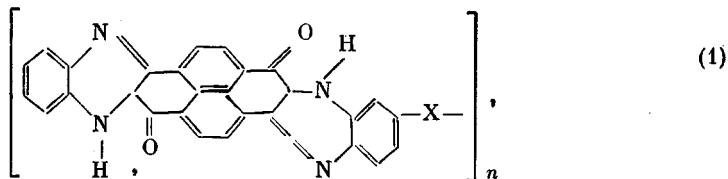
Поступила в редакцию
26.V.1980

УДК 541(64+127):542.943

КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИ-(НАФТОИЛЕН-*bis*-БЕНЗИМИДАЗОЛОВ)

*Серенкова И. А., Казанцева Е. А., Лиогонький Б. И.,
Шляпников Ю. А.*

Исследование кинетики изотермического окисления полимеров при высоких (до 500°) температурах представляет собой наиболее прямой путь выяснения связи между структурой и стабильностью полимерных материалов. Настоящая работа посвящена изучению кинетики высокотемпературного окисления поли-(нафтоилен-*bis*-бензимидазолов) (ПНБ) строения



где $-X-$ — группы $-\text{CH}_2-$ (ПНБ-I), $-\text{O}-$ (ПНБ-II) или группа $-X-$ вообще отсутствует (ПНБ-III). При изучении окисления ПНБ-III исследовали также влияние молекулярной массы (точнее характеристической вязкости растворов ПНБ-III в серной кислоте) на устойчивость к окислению.

Методика изучения кинетики поглощения кислорода была описана ранее [1, 2], в качестве характеристики термостабильности использовали эффективную константу скорости поглощения O_2 [3]

$$k_s = \frac{1}{mp} \frac{dN_{\text{O}_2}}{dt}, \quad (2)$$

где m — масса полимера, p — давление кислорода, а N_{O_2} — число молей кислорода, поглощенных в ходе окисления.

Полимеры ПНБ-I, ПНБ-II и ПНБ-III были получены путем прямой высокотемпературной поликонденсации диангидрида нафтилентракарбоновой кислоты с ароматическими тетраамиами в среде полифосфорной кислоты. В этой среде скорость циклизации звеньев растущего полимера значительно выше скорости роста цепи, что практически исключает про-